

Graziéle Bortolini

**Método de Dinâmica Molecular
Não-Adiabática Baseado em Ehrenfest e
Hückel Estendido**

Florianópolis, SC - Brasil

2019

Graziéle Bortolini

**Método de Dinâmica Molecular Não-Adiabática
Baseado em Ehrenfest e Hückel Estendido**

Universidade Federal de Santa Catarina

Orientador: Luis Guilherme de Carvalho Rego

Coorientador: Robson da Silva Oliboni

Florianópolis, SC - Brasil

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bortolini, Graziéle
Método de Dinâmica Molecular Não-Adiabática
Baseado em Ehrenfest e Hückel Estendido / Graziéle
Bortolini ; orientador, Luis Guilherme de Carvalho
Rego, coorientador, Robson da Silva Oliboni, 2019.
295 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis,
2019.

Inclui referências.

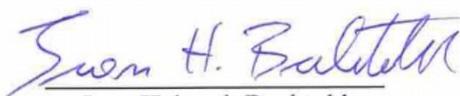
1. Física. 2. Dinâmica molecular não-adiabática.
3. Teoria de Hückel estendido. 4. Formalismo de
Ehrenfest. 5. Fotoisomerização. I. de Carvalho Rego,
Luis Guilherme . II. da Silva Oliboni, Robson .
III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

Graziéle Bortolini

MÉTODO DE DINÂMICA MOLECULAR NÃO-ADIABÁTICA BASEADO EM EHRENFEST E HÜCKEL ESTENDIDO

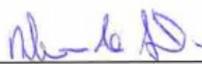
Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de
DOUTOR EM FÍSICA, na área de concentração Física da Matéria
Condensada e Mecânica Estatística e aprovada em sua forma final pelo
Programa de Pós-Graduação em Física.

Florianópolis, 3 de maio de 2019.

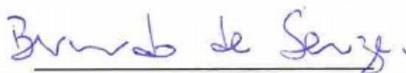


Ivan Helmuth Bechtold
(Coordenador do Programa)

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Robson da Silva Oliboni
(presidente - UFPel)



Prof. Dr. Bernardo de Souza
(membro titular - UFSC/QMC)



Dr. Alberto Torres Riera Junior
(membro externo - IFT)



Prof. Dr. Germano Heinzemann
(membro titular - UFSC/FSC)

Prof. Dr. Kahio Tiberio Mazon
(membro suplente - UFSC/FSC)

Com todo meu amor e carinho dedico este trabalho a minha família. Vocês são as pessoas mais importantes da minha vida, minha rede de apoio e meus grandes incentivadores.

Amo vocês.

Agradecimentos

Os últimos 10 anos grande parte dos meus dias foram dedicados a estudar 'física' com o objetivo de obter o título que recebo ao finalizar esse trabalho. Chegou a hora de agradecer e as únicas coisas que consigo pensar são: "Obrigada por ter acabado!", "Obrigada por ter conseguido!" e "Obrigada por não ter desistido." Então, aqui vai meu reconhecimento as pessoas que me ajudaram nesse trajeto (em especial nos últimos 4 anos) me dando suporte, ajudando, incentivando ou simplesmente fazendo parte da minha vida.

Meu agradecimento aos colegas de pós-graduação futuros doutores Jerdson, Guilherme, Kewin, Murilo, Kelli, Artur, Luciano, Giovanni, Clésio e aos já doutores Graziâni e Bruna. Vocês todos me auxiliaram em alguns/vários momentos, através de uma palavra de incentivo, me ajudando a compreender algo que estava com dificuldades, me fazendo companhia, aturando meu mau humor, me escutando reclamar. Enfim, devo ter traumatizado alguns de vocês, que nunca mais reagirão de modo natural as palavras Isomerização, Retinal e Dinemol. Bem, faz parte.

Gostaria de registrar meus agradecimentos a minha amiga de longa data Alessandra, que participou ativamente das etapas mais estressantes, o começo e o fim. E que, embora em uma área diferentes, estava sempre disposta a me escutar discursar sobre moléculas, estados excitados e dinâmica não-adiabática agindo como se fosse as coisas mais interessantes do mundo. Prometo retribuir a gentileza ao escutar atentamente sobre Equações Diferenciais Parciais.

Aos membros da banca Dr. Bernardo de Souza, Dr. Alberto Torres, Dr. Germano Heinzelmann e Dr. Robson Oliboni gostaria de agradecer por toda a contribuição para meu trabalho antes, durante e depois da defesa. E também meu pedido de desculpa pela confusão com a folha de assinaturas. Bem, se me restava alguma dúvida de que tinha sido de fato aprovada, ela foi totalmente embora quando os senhores assinaram pela terceira vez minha folha de aprovação. Em especial, gostaria de estender meus agradecimento ao Dr. Robson Oliboni, presidente de banca e meu coordenador, palavras de gratidão não chegam nem perto do sentimento, fizestes por mim muito mais do que sua posição exigia. Obrigada por toda paciência e disposição em me ensinar sobre Dinemol, Manipulate, Gaussian, Gromacs e vmd. Só de ter me ensinado fazer a representação da isosuperfície de um orbital molecular, já merecias uma página completa de agradecimentos.

Obrigada ao Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego, que orientou-me durante o período de doutorado e cumpriu sua função de maneira primorosa.

E para as pessoas mais importantes da minha vida mãe, pai e Thiago minha eterna gratidão, eu dediquei esse trabalho a vocês. Obrigada por tudo, por tudo mesmo. Vocês me apoiaram, incentivaram, ajudaram a continuar, deram forças... Vocês são incríveis, não existem palavras para agradecer tudo que fizeram e fazem por mim e por mais insigificante que possa ter sido para vocês, para mim foi tudo. Obrigada aos meus irmãos que contribuem sempre tornando minha vida mais feliz. Amo infinitamente vocês.

Beijos Doutora Grazi.

Qual a maior lição que uma mulher pode aprender? Que desde o primeiro dia, ela sempre teve tudo o que precisa dentro de si mesmo. Foi o mundo que a convenceu que ela não tinha.

(Rupi Kaur)

Resumo

Do ponto de vista teórico, uma descrição confiável do processo de excitação em um sistema molecular requer uma descrição realista desse sistema, incluindo detalhes atômicos das estruturas, movimento nuclear subjacente e efeitos produzidos pelo ambiente. Para isso é necessário um formalismo teórico/computacional capaz de levar em conta a dinâmica do processo que é caracterizada por efeitos quânticos (dinâmica eletrônica) e clássicos (dinâmica nuclear). Visando isso, um método computacional híbrido clássico/quântico foi desenvolvido pelo grupo DinEMol (Dinâmica de Elétrons em Moléculas), baseado no formalismo de Ehrenfest e de Hückel Estendido e o acoplamento auto-consistente dentre os graus de liberdade quânticos e clássicos é realizado pelas forças não adiabáticas de Hellmann–Feynman–Pulay . Com ele fomos capazes de descrever efeitos não adiabáticos de relaxação vibracional intramolecular do átomo de benzeno isolado e imerso em solução. Descrevemos também a dinâmica de fotoisomerização da molécula de estilbeno, da molécula de azobenzeno isolada e em solução e outros azocompostos isolados e adsorvidos em superfície semicondutora.

Palavras-chaves: Dinâmica molecular não-adiabática, teoria de Hückel estendido, formalismo de Ehrenfest, relaxação vibracional, fotoisomerização.

Abstract

In the theoretical point of view, a reliable description of the excitation process in a molecular systems needs a realistic description of these systems, that include atomic details of structures, underlying nuclear movements and effects produced by the environment. For do it, it's necessary a theoretical/computational formalism able to consider the quantum (electronic) and classical (nuclear) dynamics of the process. For this purpose, a computational method mixed quantum/classical was developed by the DinEmol group (Dynamics of electron in molecules), based in the Ehrenfest and extended Hückel formalism and the self-consistent coupling between quantum and classical degrees of freedom is achieved by nonadiabatic Hellmann–Feynman–Pulay forces. With this method, we were able to describe the non adiabatic effects of intramolecular vibrational relaxation of the benzene molecule in vacuum and in solution. We also describe the photoisomerization dynamics of stilbene molecule, azobenzene molecules in vacuum and in solution e another azocompost in vacuum and adsorbed in a semiconductor surface.

Lista de ilustrações

- Figura 1 – Representação da dinâmica quântica de excitação. Em destaque os processos de absorção, fotoreação adiabática, cruzamento intersistema e os processos de decaimentos radiativos (fluorescência e fosforescência) e o não radiativo. Figura traduzida de [12]. 44
- Figura 2 – Reações químicas, na escala de tempo de picossegundos. A maioria das reações envolve os efeitos quânticos de interações e transição não-adiabáticas 59
- Figura 3 – A sobreposição orbital possui valor diferente de zero quando dois átomos estão próximos, e corresponde a região onde os orbitais $\langle\alpha|$ e $|\beta\rangle$ coexistem, como observado na figura superior. As funções de onda dos orbitais atômicos diminuem exponencialmente com a distância e a figura inferior representa orbitais que estão muito longe para interagir, nesses casos $S_{\alpha\beta} = 0$ 72
- Figura 4 – À esquerda observamos a representação do estado fundamental, onde os orbitais moleculares de menor energia estão duplamente ocupados. À direita temos a representação do estado excitado, em que o elétron é deslocado para um orbital desocupado e o buraco ocupa seu lugar. 76

Figura 5 – Representação gráfica da evolução temporal do pacote de onda eletrônico onde o tempo total é discretizado em intervalos menores. As setas verdes representam a mudança de base, apontando para baixo indicam a transformação de AO para MO e apontando para cima a transformação inversa. As setas azuis retratam a aplicação do operador adiabático de evolução temporal enquanto as setas vermelhas caracterizam a utilização da aproximação quasi-estática.	78
Figura 6 – Representação geométrica das variáveis a) de comprimento de ligação, \mathbf{R}_{ij} , b) de deformação angular, θ_{ijk} , e c) do diedro, ϕ_{ijkl}	83
Figura 7 – Representação gráfica dos potenciais de Lennard-Jones, à esquerda, e de Coulomb, à direita, em função da distância interatômica R_{ij}	84
Figura 8 – Molécula de benzeno.	92
Figura 9 – Ao fundo temos a dinâmica do pacote de onda eletrônico (azul) e do buraco (vermelho) em função do tempo. A intensidade de cores é fornecida em termos de $ C(E_\phi(t), t) ^2$. Em evidência temos a geometria do benzeno para determinados instantes de tempo, demonstrando a relação entre as oscilações fora do plano e a transição dos estados adiabáticos através da intersecção cônica.	95

Figura 10 – No quadro superior esquerdo temos evidenciado a energia cinética dos núcleos durante o intervalo de tempo da simulação. No quadro superior direito observamos a evolução da energia potencial. No quadro inferior esquerdo, localiza-se a energia nuclear total ($E_{clássica}$) e a energia quântica ($E_{quântica}$) em função do tempo. Por fim, no quadro inferior direito encontra-se a energia dos pacotes de onda do $E_{el} = Tr[\rho^{el}H]$ (em azul) e $E_{hl} = -Tr[\rho^{hl}H]$ (em vermelho) como função do tempo. 96

Figura 11 – a) Energias HOMO (vermelho) e LUMO (azul) durante relaxação vibracional da molécula de benzeno. O decaimento não-radioativo ocorre através da interseção cônica S_1/S_0 . b) Cálculos de energia total realizados com o método CASSCF (6,6) / 6-31G * nas geometrias de benzeno obtidas da dinâmica molecular não-adiabática. A energia total do estado S_0 é ajustada para zero em $t=0$. 97

Figura 12 – Energia total do sistema, envolvendo os graus de liberdade quânticos e clássicos, em função do tempo. 98

Figura 13 – Estrutura química e tipos atômicos das moléculas (a) estilbeno e (b) azobenzeno. . . . 100

- Figura 14 – Dinâmica de rotação dos diedros $CCCC$ (preto) e $HCCH$ (vermelho) como função do tempo. A rotação da ligação etilênica ($C = C$) ocorre em dois passos. O diedro $HCCH$ isomeriza primeiro e então conduz a torção do radical fenil em torno da ligação dupla. 103
- Figura 15 – Dinâmica não-adiabática do pacote de onda eletrônico (azul) e do buraco (vermelho) para molécula do azobenzeno, em termos da ocupação dos orbitais atômicos em função do tempo. A intensidade de cores é fornecida em termos de $|C(E_\phi(t), t)|^2$, que variam de zero a um. Por convenção o buraco assume valores negativos, quando o orbital não contribui para formação do pacote de onda, $|C(E_\phi(t), t)|^2 = 0$, assume a cor branca. 107
- Figura 16 – Energia total do sistema para dinâmica do estado excitado $S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$, envolvendo os graus de liberdade quânticos e clássicos, em função do tempo. 108
- Figura 17 – Dinâmica de rotação do diedro $CNNC$ em função do tempo, e as geometrias correspondentes. Ângulos CNN (verde) e NNC (laranja), para a mesma simulação. 109
- Figura 18 – Em destaque a visão tridimensional da caixa de simulação composta pela molécula de benzeno, em cinza, imersa em uma solução de metanol, em azul. Na lateral de cima para baixo temos a visão da caixa nos planos yz , xz e xy 111

Figura 19 – Acima: energia média do pacote de onda do elétron (azul) e do buraco (vermelho), em função do tempo para fotoexcitação da molécula de benzeno imersa em solução de metanol. Abaixo, temos a energia média do pacote de onda do elétron (azul) e do buraco (vermelho), em função do tempo para fotoexcitação da molécula de benzeno isolada. 113

Figura 20 – A esquerda temos o conjunto final de frames da dinâmica molécula de benzeno imersa em solvente. Grande parte da energia extra, proveniente da fotoexcitação, acumulada nos modos vibracionais da molécula de benzeno é dissipada para o solvente. A direita, temos o conjunto final de frames da dinâmica do benzeno isolado, sem ter para onde dissipar a energia permanece acumulada nos modos vibracionais do benzeno. . 114

Figura 21 – Energia total do sistema (benzeno + metanol) para dinâmica do estado excitado, envolvendo os graus de liberdade quânticos e clássicos, em função do tempo. 114

Figura 22 – Em cima, energia média do pacote de onda do elétron (azul) e do buraco (vermelho), em função do tempo para fotoexcitação da molécula de azobenzeno em solução de metanol. Abaixo as mesmas energias para a molécula de azobenzeno isolada. 116

Figura 23 – Dinâmica de rotação do diedro CNNC em função do tempo, para as moléculas isolada e em solução. Ângulos CNN (verde) e NNC (laranja), para a simulação em solução.	118
Figura 24 – Representação da proteína conhecida como rodopsina. Em vermelho o cromóforo retinal ligado a Opsina, representada em cinza. Em azul são representadas as moléculas de água.	119
Figura 25 – Reação entre o retinal e o aminoácido lisina na presença de um H^+ formando rodopsina e água.	120
Figura 26 – Representação geométrica dos isômeros da molécula de retinal. À esquerda os diedros centrados na ligação $C_{11} = C_{12}$ na conformação <i>cis</i> à direita na conformação <i>trans</i>	121
Figura 27 – Retinal base de Schiff protonada. Estão identificados os tipos atômicos da cadeia poliênica do retinal e alguns tipos atômicos importantes da lisina. Em vermelho, observamos os rótulos de alguns carbonos da cadeia poliênica do retinal citados ao longo do texto.	122
Figura 28 – Cargas atômicas pontuais e fixas do cromóforo retinal e do aminoácido lisina. As cargas em torno da ligação de Schiff protonada somam +1.	124
Figura 29 – Orbitais moleculares correspondentes ao HOMO e LUMO da molécula de retinal.	125

- Figura 30 – Dinâmica do pacote de onda eletrônico (azul) e do buraco (vermelho) em função do tempo. A intensidade de cores é fornecida em termos de $|C(E_\phi(t), t)|^2$ 127
- Figura 31 – Dinâmica de rotação dos diedros $CCCC$ (preto) e $HCCCH$ (vermelho) como função do tempo, o eixo central, de ambos os diedros, é formado pela ligação $C_{11} = C_{12}$. Variação do comprimento das ligações $C_{11} = C_{12}$, em laranja, e $C_{15} = N_3$. Os átomos correspondentes aos rótulos citados estão identificados na Figura 27. 128
- Figura 32 – Estrutura química da molécula vermelho de parametila. 132
- Figura 33 – Na linha superior temos orbitais moleculares de fronteira obtidos com Gaussian-09 (B3LYP/6-31G(d)). Na linha de baixo temos os orbitais moleculares de fronteira calculados com o método semi-empírico de Hückel estendido. A molécula está na geometria otimizada obtida com Gaussian-09. 134
- Figura 34 – (a)-(i) Energia de excitação do par elétron-buraco ($E_{QM} = E_{el} - E_{hl}$) como uma função do tempo para várias trajetórias não-adiabática como resultado da excitação de Franck-Condon $S_2 (n, \pi^*)$. (j) representa a média de todos os resultados individuais. Apenas valores positivos de E_{QM} são relevantes para a dinâmica molecular do estado excitado. 135

Figura 35 – Torção do diedro $CNNC$ resultante das simulações dinâmicas moleculares não-adiabáticas no estado excitado $S_2(n, \pi^*)$ do vermelho de parametila, a partir da conformação *trans*. As trajetórias mostradas em azul, laranja e verde alcançam a interseção cônica (indicada por círculos), mas não isomerizam. A trajetória mostrada em preto sofre a isomerização *trans*→*cis*. Inseridos no gráfico temos uma típica conformação do vermelho de parametila observada na interseção cônica e a conformação *cis* da mesma molécula. 137

Figura 36 – a) Ângulo diedro $CNNC$ em função do tempo para a isomerização fotoinduzida $S_2(n, \pi^*)$. $\Delta t < 0$ corresponde a dinâmica molecular clássica de termalização (verde), e $\Delta t \geq 0$ descreve a dinâmica não-adiabática fotoinduzida (preto). b) Ângulo NNC . c) Produto de correlação instantânea dos diedros impróprios de $CNCC$, Θ_{LHS} e Θ_{RHS} . d) Comprimento da ligação NN . Dados associados ao quadro f da Figura 34. 138

- Figura 37 – a) Diedral $CNNC$ em função do tempo para a isomerização fotoinduzida $S_2(n, \pi^*)$. $\Delta t < 0$ corresponde a dinâmica molecular clássica de termalização (verde), e $\Delta t \geq 0$ descreve a dinâmica não-adiabática fotoinduzida (preto). b) Ângulo NNC . c) Produto de correlação instantânea dos diedros impróprios do $CNCC$, Θ_{LHS} e Θ_{RHS} . d) Comprimento da ligação NN . Dados associados ao quadro g da Figura 34. 139
- Figura 38 – Diedros impróprios do $CNCC$ à esquerda e à direita (LHS e RHS), definidos como o ângulo entre os planos CCC e NCC . O modelo apresenta parte dos anéis fenílicos e a ligação NN 140
- Figura 39 – Representação da superfície dos orbitais moleculares de fronteira $HOMO-1$, $HOMO$ e $LUMO$ para a geometria otimizada do vermelho de parametila, mostrados com as respectivas forças adiabática dos orbitais moleculares (setas pretas desenhadas em escala). Forças motriz adiabática do estado excitado produzidas pela excitação $S_2(n, \pi^*)$ e $S_1(\pi, \pi^2)$ 141
- Figura 40 – Sistema modelo $CT-1$ composto por um corante vermelho de parametila aderido à superfície anatase (101) do semiconductor TiO_2 . Os núcleos representados em negrito estão livres se mover, enquanto as linhas representam os núcleos fixos. 143

- Figura 41 – Probabilidade de sobrevivência de elétrons no estado excitado em função do tempo para excitações $S_2(n, \pi^*)$, demonstrada em preto e $S_1(\pi, \pi^*)$ em vermelho, da molécula vermelho de parametila. 144
- Figura 42 – Na primeira: relaxamento do corante após excitação $S_1(\pi, \pi^*)$: (a) Diedro CNNC e (b) comprimento de ligação NN. Segunda coluna, relaxamento do corante após excitação $S_2(n, \phi^*)$. Sendo $\Delta t < 0$ corresponde à dinâmica clássica de termalização (verde), e $\Delta t \geq 0$ corresponde à dinâmica molecular não adiabática de estado excitado (preto). 146
- Figura 43 – Estrutura química dos azocompostos: 2) molécula vermelho de parametila com um bifenil como pontes π , 3) molécula vermelho de parametila com um 2,6,2',6'-tetrametilbifenil com pontes π . ϕ_1 e ϕ_2 designam ângulos de torção entre os anéis aromáticos. Sistemas modelos de transferência de carga CT-2 e CT-3 formados pelos azocompostos 2, 3 adsorvidos na superfície (101) da anatase do TiO_2 148
- Figura 44 – Na linha superior temos orbitais moleculares de fronteira obtidos com Gaussian-09 (B3LYP/6-31G(d)). Na linha de baixo temos os orbitais moleculares de fronteira calculados com o método semi-empírico de Hückel estendido. Para molécula 2 que está na geometria otimizada obtida com Gaussian-09. 151

Figura 45 – Na linha superior temos orbitais moleculares de fronteira obtidos com Gaussian-09 (B3LYP/6-31G(d)). Na linha de baixo temos os orbitais moleculares de fronteira calculados com o método semi-empírico de Hückel estendido. Para molécula 3 que está na geometria otimizada obtida com Gaussian-09. 152

Figura 46 – Principais características da relaxação eletrônica e estrutural fotoinduzidos no sistema modelo CT-2 em função do tempo, para duas simulações independentes: a) probabilidade de sobrevivência do elétron na molécula 2; b) comprimento da ligação NN (em angstrom, Å); c) Ângulo diédrico CNNC (em radiano). 154

Figura 47 – As principais características da dinâmica de relaxamento eletrônico e estrutural fotoinduzidos do sistema modelo CT-3 em função do tempo, para três condições iniciais diferentes e independentes, mostrando: a) a probabilidade de sobrevivência do elétron na molécula 3 adsorvida ao semicondutor; b) o comprimento da ligação NN, em angstrom e c) o diedro CNNC, em radiano. No canto inferior direito observam-se duas estruturas, que correspondem aos quadros inicial e final da simulação, conforme indicado pelas setas. 155

- Figura 48 – Representação de algumas das geometrias do corante, que compõem o sistema modelo CT-3, durante a dinâmica molecular não-adiabática no estado excitado que resulta na sua isomerização. 157
- Figura 49 – Primeira etapa da integração numérica: evolução temporal do pacote de ondas na base molecular. Os coeficientes moleculares, C_ϕ , são alterados ao aplicarmos o operador adiabático de evolução temporal, $\hat{U}_{AD}^{(n)}(\delta t)$, como indicado pela seta azul. Para essa etapa é imprescindível que a função de onda esteja escrita em termos dos MO, caso contrário é necessária uma mudança nas bases, indicada pela seta verde. 225
- Figura 50 – Segunda etapa da integração numérica: mudança do pacote de ondas da base MO para AO, processo indicado pela seta verde apontando para cima. A terceira etapa requer a função de onda descrita em termos da base localizada. 227
- Figura 51 – Terceira etapa da integração numérica: aproximação quasi-estática na base atômica. Os núcleos se movimentam resultando em uma alteração estrutura no sistema, o hamiltoniano eletrônico também se altera e o conjunto de base AO evolui no tempo. 229
- Figura 52 – Última etapa da integração numérica: Mudança do pacote de onda da base atômica para base molecular, indicada na figura pela seta verde para baixo. 230

- Figura 53 – Fragmento da subrotina `Define_MM_Environment` onde é indicado o modelo dos arquivos de entrada. São reconhecidos os modelos Gromacs e NAMD. 256
- Figura 54 – Fragmento da subrotina `Define_Environment` onde é indicado o formato do arquivo de posições. São reconhecidos os formatos **xyz**, **pdb** e **vasp**. 257
- Figura 55 – Exemplo de entrada no formato **.pdb** lido pelo DinEmol. Na figura observamos as posições da molécula de benzeno. 258
- Figura 56 – Fragmento da subrotina **Define_MM_Environment** onde se seleciona o valor do raio de corte dos potenciais não-interagentes. 259
- Figura 57 – Fragmento da subrotina **Define_MM_Environment** onde se informa número total de moléculas, número de resíduos diferentes e algumas informações por resíduos (*species*) como nome, número de moléculas e de átomos e se a molécula poderá ou não se mover durante a dinâmica. As informações apresentadas na figura acima estão de acordo com o sistema descrito na Figura 55. 261
- Figura 58 – Fragmento do arquivo *BZN.itp* destacando a seção reservada para informações atômicas. Inserida temos a representação da molécula de benzeno com o número de identificação de cada átomo em evidência. A numeração segue a ordem apresentada no arquivo *itp* e também no arquivo de posições da Figura 55. 263

- Figura 59 – Fragmento da subrotina `ad_hoc_MM_tuning`, do arquivo `tuning.f`, nela são realizadas alterações nas informações atômicas e molecular quando necessário. Nesse exemplo a massa atômica do átomo 1 será alterada para o valor de 1.0000 indicado. 264
- Figura 60 – Fragmento do arquivo `BZN.itp` destacando a seção reservada para ligações atômicas, onde estão listadas todas as ligações existentes na molécula de benzeno. Inserida temos a representação geométrica da molécula com a ligação entre os átomos 1 e 2 em evidência. 265
- Figura 61 – Fragmento do arquivo `BZN.itp` em destaque a seção onde os ângulos da molécula de benzeno estão listados. Inserida temos a representação do ângulo formado pelos átomos 1, 2 e 4. 266
- Figura 62 – Fragmento do arquivo `BZN.itp` em destaque a seção de diedros da molécula de benzeno. Inserida temos a representação do diedro de torção entre os planos que contêm os átomos 1, 2, 3 e 4. 267
- Figura 63 – Secções [defaults], [atomtypes] e [non-bond_params] do arquivo de topologia `topol.top`. 269
- Figura 64 – Secções [bondtypes], [angletypes] e [dihedraltypes] do arquivo `topol.top`. 270

- Figura 65 – Fragmento do arquivo *BZN.psf* em destaque a seção de informações (!NTITLE), átomos (!NATOM), ligações (!NBONDS) e ângulos (!NTHETA) para molécula de benzeno. Inserida temos representação dos átomos do benzeno, com seus números de identificação. 273
- Figura 66 – Fragmento do arquivo *BZN.psf* em destaque a seção de diedros próprios (!NPHI), diedros impróprios (!NIMPHI) e pares não ligantes (!NNB) da molécula de benzeno. . 274
- Figura 67 – Arquivo *input.prm* da molécula de benzeno. 275
- Figura 68 – Seção *NONBONDED* do arquivo *input.prm*. Estará preenchida apenas se existirem pares listados na seção *!NNB* do arquivo *psf*. 276
- Figura 69 – Fragmento das rotinas **parameters.f** (esquerda) e **parameters_MM.f** (direita). Em destaque observamos os rótulos impostos as flag **DRIVER**, **nuclear_matter** e **driver_MM** para realizar otimização de geometria com o programa DinEmol. . . . 278
- Figura 70 – Fragmento da rotina **parameters.f**. À esquerda em destaque estão as *flags* **DRIVER** e **nuclear_matter**, à direita o tempo final e número de passos total típicos para uma simulação clássica. 281

Figura 71 – Fragmento da rotina **parameters_MM.f**. À esquerda em destaque estão a alteração efetuada na *flag driver_MM*, à direita as alterações na *flag thermostat*, indicando uma dinâmica do *ensemble microcanônico*, as outras variáveis que aparecem na figura não são consideradas nesse *ensemble*. . . . 281

Figura 72 – Fragmento do arquivo *parameters_MM.f*, onde a *flag thermostat*, está definida para realizar uma dinâmica de termalização. Os outros parâmetros em destaque indicam uma temperatura objetivo de 300 K, e um sistema fortemente acoplado ao banho 283

Figura 73 – Fragmento do arquivo **parameters.f**. Em destaque estão as alterações efetuadas nas *flags DRIVER* e *nuclear_matter* e nas variáveis lógicas **QMMM**, **OPT_parms** e **ad_hoc** ajustadas para a dinâmica molecular não-adiabática de estado excitado da molécula de benzeno. 286

Figura 74 – Fragmento do arquivo **tuning.f**. Observamos a excitação do elétron (El) e do buraco (Hl) sendo definidas na molécula de benzeno. 287

Figura 75 – Fragmento do arquivo **parameters.f**. Em destaque as variáveis: **t_i**, **t_f**, **n_t**, **n_part**, **hole_state**, **initial_state** e **LCMO** todas ajustadas para a dinâmica molecular não-adiabática de estado excitado da molécula de benzeno. 287

Figura 76 – Fragmento da rotina parameters_MM.f . Em destaque as modificações nas <i>flag thermostat</i> e <i>driver_MM</i> . Ainda é possível observar a variável read_velocities que habilita a leitura das velocidades atômicas.	288
Figura 77 – Molécula de benzeno e seus tipos atômicos.	292
Figura 78 – Molécula de estilbeno e seus tipos atômicos	292
Figura 79 – Molécula de azobenzeno e seus tipos atômicos	292
Figura 80 – Molécula de vermelho de parametila e seus tipos atômicos	293
Figura 81 – Molécula de vermelho de parametila com espaçador bifenil (molécula 2) e seus tipos atômicos	293
Figura 82 – Molécula de vermelho de parametila com espaçador 2,6,2',6'-tetrametil-bifenil (molécula 3) e seus tipos atômicos	293

Lista de tabelas

- Tabela 1 – Comparação dos parâmetros geométricos da estrutura do benzeno otimizada via OPLS (MM) e via DFT (QM). Os rótulos CA e HA são tipicamente utilizados para descrever respectivamente carbonos e hidrogênios pertencentes a um anel aromático. Os comprimentos de ligação estão descritos em Å e os ângulos estão em graus. A nomenclatura utilizada na tabela vai de acordo com a Figura 8. 93
- Tabela 2 – Comparação dos parâmetros geométricos obtidos via cálculos de otimização por DFT (QM) e OPLS (MM) para molécula estilbeno. O comprimento de ligação está em Å e os ângulos em graus. Os tipos atômicos aqui apresentados estão de acordo com os da Figura 13. 102
- Tabela 3 – Diferença das energias dos orbitais de fronteira (eV) para o estilbeno. Foram considerados os orbitais, HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 . . . 102

Tabela 4 – Comparação geométrica entre parâmetros obtidos com cálculo de otimização via DFT (QM) e OPLS (MM) para a molécula do azobenzeno. Os comprimentos de onda estão em Å e os ângulos em graus. Os tipos atômicos aqui apresentados estão na Figura 13.	105
Tabela 5 – Diferença da energia dos orbitais de fronteira (eV) para o azobenzeno	106
Tabela 6 – Diferenças de energias dos orbitais de fronteira em eV, calculados com DFT (B3LYP/6-31G(d)) e Hückel estendido parametrizado para a molécula vermelho de parametila na geometria otimizada obtida com Gaussian-03.	133
Tabela 7 – Diferença de energia, em eV, dos orbitais moleculares de fronteira para a molécula 2, obtida com os métodos DFT(B3LYP/6-31G(d)) e de Hückel estendido parametrizado. Para ambos os cálculos foram utilizada a geometria otimizada de energia obtida com Gaussian-09	150
Tabela 8 – Diferença de energia, em eV, dos orbitais moleculares de fronteira para a molécula 3, obtida com os métodos DFT(B3LYP/6-31G(d)) e de Hückel estendido parametrizado. Para ambos os cálculos foram utilizada a geometria otimizada de energia obtida com Gaussian-09	150

Tabela 9 – Parâmetros da Teoria de Hückel Estendida utilizados nessa tese. BZN = benzeno, AZO = azobenzeno, STI = Estilbene, RHO = rodopsina, PMR = vermelho de parametila, 2 = vermelho de parametila com espaçador bifenil e 3 = vermelho de parametila com espaçador 2,6,2',6'-tetrametil-bifenil. . 294

Sumário

1	INTRODUÇÃO	43
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . .	53
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer .	54
2.2	Além da Aproximação de Born-Oppenheimer	58
3	METODOLOGIA	69
3.1	Dinâmica eletrônica: Teoria de Hückel estendida	70
3.2	Evolução temporal do pacote de ondas eletrônico	76
3.3	Dinâmica nuclear - Método de Ehren- fest	79
3.3.1	Campo de forças clássico	81
3.3.2	Interação elétron-núcleo no estado ex- citado	84
4	RESULTADOS	91
4.1	Dinâmica singular do benzeno fotoex- citado	91
4.2	Dinâmica de fotoisomerização	99
4.2.1	Molécula de estilbeno	101
4.2.2	Molécula de azobenzeno	105
4.3	Dinâmica de relaxação do benzeno em solução de Metanol	110
4.4	Dinâmica de relaxação do azobenzeno envolto em solução de Metanol	115
4.5	Retinal	118

4.6	Dinâmica molecular não-adiabática do vermelho de parametila isolado e ligado a superfície de TiO_2	130
4.6.1	Dinâmica não-adiabática do vermelho de parametila isolado	131
4.6.2	Dinâmica não-adiabática do vermelho de parametila ligado a superfície de TiO_2	142
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	159
6	TRABALHOS PUBLICADOS	167
	REFERÊNCIAS	169
	APÊNDICE A – APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO	211
	APÊNDICE B – MÉTODO DE PROPAGAÇÃO DE ONDA AO/MO	225
	APÊNDICE C – CAMPO DE FORÇAS CHARMM	233
	APÊNDICE D – CÁLCULO DA FORÇA DE HELLMANN-FEYNMAN-PULAY	235
	APÊNDICE E – TERMOSTATO DE NOSÉ-HOOVER	247
E.1	Dinâmica de Nosé	247
E.2	Dinâmica de Nosé-Hoover	249

APÊNDICE F – GUIA DE PREPARAÇÃO DE UM SISTEMA MOLECULAR 251

F.1	Instalação	252
F.1.1	Instalação do <i>Manipulate</i>	254
F.2	Arquivos de entrada	255
F.2.1	Arquivo de posições	256
F.2.2	Arquivos de topologia Gromacs	262
F.2.3	Arquivos de topologia NAMD	271
F.3	Procedimentos de preparação de sistema realizados com o DinEmol	277
F.3.1	Otimização da geometria	277
F.3.2	Dinâmica Molecular Clássica	280
F.3.3	Termalização	283
F.4	Dinâmica molecular não-adiabática no estado excitado como DinEmol	285

APÊNDICE G – PARÂMETROS DA TEORIA DE HÜCKEL ESTENDIDO . 291

1 Introdução

Nos últimos anos a compreensão dos processos elementares da dinâmica quântica de excitações eletrônicas em sistemas moleculares desenvolveu-se a um ritmo bastante acelerado, motivada pela busca em aumentar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos e das células químicas de combustível [1–4], pelo interesse na fotoquímica de ácidos nucleicos [5–7], pelo estudo dos processos intramoleculares de transferência de carga e mudança conformacional que uma molécula pode sofrer no estado excitado [8–10] e uma série de outros motivos físicos, químicos e biológicos. O avanço nas técnicas experimentais, teóricas e a evolução das capacidades computacionais nos permitiram estudar a fotoexcitação e outros processos químicos que ocorrem em sistemas complexos, constituídos de vários fragmentos, e que são medidos em escalas de tempo de femtossegundos. [11]

A fotoexcitação eletrônica de uma molécula é caracterizada pela passagem do elétron de um nível de energia mais baixo para um nível de energia mais alto após absorver radiação eletromagnética. O estado mais energético, para qual o elétron passa, é instável e através de um dos processos de decaimento radioativo, não-radioativo, ou de uma combinação deles, a energia extra proveniente da absorção é perdida e o elétron passa para um estado de menor energia ou volta ao seu estado fundamental. A dinâmica de excitação eletrônica engloba todos os processos quânticos que o elétron sofre, desde que absorveu energia até retornar ao seu estado de origem. Na Figura 1 temos representados todos os processos

possíveis.

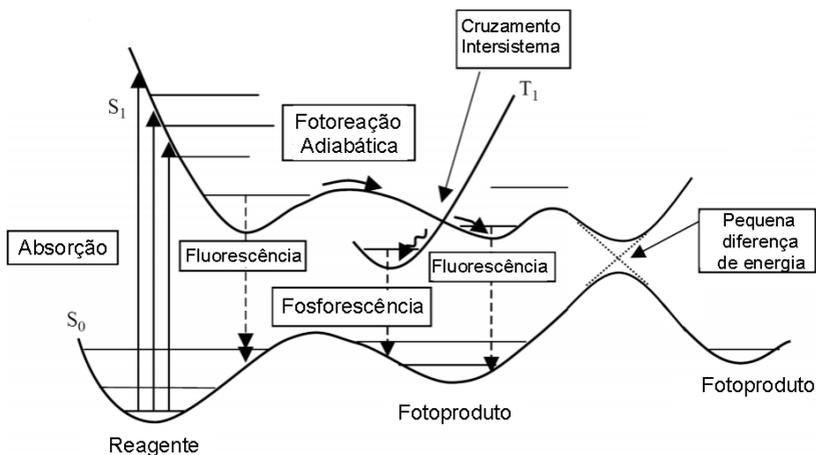


Figura 1 – Representação da dinâmica quântica de excitação. Em destaque os processos de absorção, fotoreação adiabática, cruzamento intersistema e os processos de decaimentos radiativos (fluorescência e fosforescência) e o não radiativo. Figura traduzida de [12].

A **absorção** é a primeira etapa que ocorre na dinâmica de excitação. Quando a radiação incide sob uma molécula parte de sua energia é transmitida para os elétrons. Essa energia extra possibilita que os elétrons movimentem-se entre os diferentes níveis realizando transições que podem ser vibracionais, eletrônicas, vibrônicas ou ainda quando a radiação absorvida é muito energética ela pode causar a dissociação da molécula. A absorção é um processo muito rápido, quando comparado aos outros, ocorre em cerca de 1fs. [13]

As transições vibracionais são caracterizadas pela mudança do elétron de um estado vibracional para outro no mesmo estado eletrônico e normalmente envolvem absorção

(ou emissão para os casos em que o estado final é menos energético que o inicial) de radiação no infravermelho e estão relacionadas ao ganho (ou perda) de calor do sistema. [13] As transições eletrônicas são caracterizadas pela mudança do estado eletrônico. Para que ocorra a mudança de um estado de menor energia para um de maior energia é necessário que a radiação absorvida se encontre na região do ultravioleta ou do visível. A transição vibrônica é a combinação das duas anteriores e ocorre quando a energia da radiação absorvida é um pouco maior que mínima necessária para mudança de estado eletrônico.

Após absorver um fóton, se ele tiver a energia apropriada, a molécula diamagnética passa do seu estado fundamental (S_0) para qualquer um dos estados vibracionais de um estado singleto¹ excitado (S_N), ou de um estado S_N para outro S_N mais energético caso a molécula já esteja excitada. De acordo com o princípio de Franck-Condon, a transição eletrônica mais provável será aquela que representa uma transição vertical, que não envolve mudanças nas posições dos núcleos, uma vez que o tempo para a transição é muito pequeno se comparado ao movimento dos núcleos. Pela excitação de Franck-Condon, o elétron acomoda-se primeiro em um dos estados vibracionais que não corresponde ao mínimo do primeiro estado singleto excitado (S_1). Entretanto, ele não permanece lá por muito tempo, devido ao processo de decaimento não radiativo conhecido como **relaxação vibracional**, o elétron perde parcialmente a energia absorvida e decai para o nível vibracional mínimo de S_1 . A perda de energia eletrônica ocorre para o meio (caso a molécula não esteja isolada) ou para outros graus de liberdade. A relaxação vibracional acontece em uma escala de tempo característico de

¹ No estado excitado singleto o *spin* do elétron excitado é preservado.

10^{-12} a 10^{-10} s. [13]

Os processos de decaimento radiativo, isto é, aqueles que envolvem a emissão de radiação quando o elétron salta para o estado eletrônico de menor energia, são conhecidos como fluorescência e fosforescência. Cada molécula absorve e emite em uma determinada faixa do espectro eletromagnético, gerando *espectro de absorção* e *espectro de emissão*.

Através da **fluorescência** a molécula sai do nível vibracional mais baixo de S_1 para S_0 , após emitir radiação eletromagnética. Ela ocorre apenas nas situações em que a diferença de energia entre os estados envolvidos é relativamente grande e as condições do meio favoráveis. Como depois de excitada a nuvem eletrônica perde uma parcela da energia absorvida através da relaxação vibracional, o comprimento de onda da radiação emitida é maior que da radiação absorvida, correspondendo à emissão de fótons de menor energia. Existe também o processo conhecido como fluorescência ressonante. Nesse caso a radiação emitida tem o mesmo comprimento de onda da radiação absorvida. A fluorescência é favorecida em moléculas com estruturas rígidas, pois estas diminuem a ocorrência de processos não-radiativos que, em geral, envolvem um rearranjo molecular.

Se houver a possibilidade de um acoplamento spin-órbita, pode ocorrer um processo de transição eletrônica não radiativa conhecido como **cruzamento intersistema**, que envolve dois níveis vibracionais isoenergéticos de estados eletrônicos de multiplicidade diferente. Mantendo energia constante, o cruzamento intersistema realiza uma mudança na multiplicidade do estado excitado através da inversão de spin e assim conduz a nuvem eletrônica de S_1 até um estado tripleto² (T_1). Esse processo ocorre em uma escala de tempo

² No estado excitado tripleto o spin do elétron excitado é invertido.

característico de 10^{-10} a 10^{-8} s. [13] Por meio do processo de relaxação vibracional o sistema é conduzido até o nível vibracional menos energético do tripleto T_1 . O processo de decaimento radioativo para S_0 , a partir do mínimo de T_1 , é conhecido como **fosforescência**. O comprimento de onda da radiação emitida é maior que o dos processos de absorção e de emissão via fluorescência. A dinâmica de fosforescência acontece na escala de dezenas de microssegundos a milissegundos [14] e depende de outros eventos prévios como a relaxação vibracional e principalmente o cruzamento inter-sistema. [15]

Além dos processos de decaimento radiativo, outro processo não-radiativo, conhecido como **conversão interna** pode levar um sistema do estado excitado S_1 para o fundamental (S_0). Ele ocorre quando dois níveis eletrônicos têm energias bem próximas, isto é, a região onde o *gap* entre a energia dos estados é pequeno e os efeitos não-adiabáticos são mais acentuados. Esse processo nas regiões de interseções cônicas é quase instantâneo, ocorre no intervalo de uma fração dos períodos vibracionais [16,17]. Nesse processo a energia absorvida é simplesmente dissipada através do calor num tempo de escala de 10^{-11} a 10^{-9} s. [13]

Vários efeitos quânticos e não-adiabáticos podem ser observados durante o processo de decaimento não radiativo. As estruturas moleculares de interesse para o estudo desses efeitos variam de dímeros moleculares [18,19] a polímeros. [20,21] E incluem fios moleculares, [22] cromóforos isolados [23,24] ou sensibilizando interfaces [25–28] e nanocristais funcionalizados, [8] proteínas [29] e também biomoléculas. [30]

Como descrever a dinâmica quântica de excitação eletrônica e os efeitos quânticos de interações e transições não-

adiabática foi tema de várias pesquisas nas últimas décadas. [31–41] Para fazê-lo é necessário a utilização de um formalismo que considera as transições quânticas eletrônicas entre diferentes superfícies de energia potencial (que são equivalentes aos estados eletrônicos), uma vez que os modelos teóricos tradicionais, baseados na aproximação de Born-Oppenheimer, não são capazes de descrever a dinâmica acoplada de elétrons e núcleos, de forma simples e eficiente em sistemas que envolvem transições entre superfícies.

O ideal é utilizarmos de uma aproximação inteiramente quântica, descrevendo núcleos e elétrons pelo formalismo de Schrödinger, entretanto, isso demanda um alto custo computacional, o que dificulta o uso desse formalismo para sistemas moleculares grandes [42, 43]. E os métodos de primeiros princípios normalmente desprezam o movimento dos núcleos e efeitos do ambiente. Desse modo, quando desejamos estudar sistemas moleculares onde o movimento dos núcleos e efeitos do ambiente estão inclusos, o formalismo da dinâmica molecular não-adiabática se faz necessário.

Os métodos de dinâmica molecular não-adiabática costumam separar a dinâmica de elétrons e núcleos, tratando os núcleos via mecânica clássica [41, 44]. Deve haver uma auto-consistência entre esses graus de liberdade, uma vez que a dinâmica nuclear pode introduzir transições não-adiabáticas entre os níveis eletrônicos e a dinâmica eletrônica pode alterar a superfície de energia potencial. Dentre os modelos existentes para descrever uma dinâmica molecular não-adiabática os mais conhecidos são surface hopping (SH) [39, 40, 45] e Ehrenfest [41, 46].

Em Surface Hopping os núcleos se propagam em uma única superfície de energia potencial adiabática, mas seguindo critérios estocásticos é possível que ocorram transições entre

estas superfícies. Vale destacar que a probabilidade destas transições depende do acoplamento entre as superfícies de energia potencial e é geralmente significativa apenas nas regiões onde a diferença de energia dessas duas superfícies é pequena. O critério de transição mais utilizado é dado pelo algoritmo "*fewest switching surface hopping (FSSH)*" [40], cuja probabilidade de transição entre dois estados é calculada considerando a população em cada estado. Quando essa probabilidade os respeita os critérios estabelecidos, não ocorrem transições. Vários outros esquemas de algoritmos de SH têm sido propostos e implementados [47–49].

Ehrenfest, no que lhe concerne, utiliza uma abordagem de campo médio, onde a dinâmica molecular é executada em uma superfície de energia potencial média, resultante da combinação linear dos estados adiabáticos e ponderada pelos coeficientes do pacote de ondas da mecânica quântica [50]. Nesse modelo o surgimento das transições eletrônicas é possível, pois existem termos que acoplam os estados adiabáticos. [41] Uma vantagem de Ehrenfest em relação ao SH é ser reversível no tempo.

O importante, em ambos os métodos, é ter uma boa descrição das superfícies de energia potencial. Em princípio, o processo utilizado para calcular as superfícies determinam o custo computacional da dinâmica molecular não-adiabática, seja ela Surface Hopping ou Ehrenfest.

Com objetivo de estudar dinâmica quântica de excitações eletrônicas e descrever processos de transferência de carga em sistemas moleculares grandes considerando os detalhes atômicos das estruturas, o movimento nuclear subjacente e os efeitos do ambiente, o grupo DinEmol desenvolveu um modelo teórico utilizando o método não-adiabático de Ehrenfest, onde os elétrons são tratados via formalismo

semiempírico da Teoria de Hückel estendida e o movimento dos núcleos pela Mecânica Molecular. O acoplamento auto-consistente clássico/quântico é incorporado à dinâmica através das forças de Hellmann-Feynman-Pulay [51].

O modelo desenvolvido será apresentado ao longo dessa tese, que está estruturada da seguinte forma: no capítulo 2 encontra-se a fundamentação teórica, onde apresentamos uma breve contextualização histórica e outros métodos já disponíveis na literatura para realizar dinâmica molecular não-adiabática, com as vantagens e desvantagens de sua aplicação, além de referências onde os modelos foram eficientemente aplicados.

O capítulo 3 é dedicado aos aspectos teóricos desse trabalho. Sobre mecânica quântica são apresentados todos os conceitos e aspectos técnicos necessários para realizar uma simulação do estado excitado, desde construção dos orbitais atômicos e moleculares do sistema, a descrição dos pacotes de ondas do par elétron-buraco, até o algoritmo de evolução temporal da função de onda da excitação. Nesse mesmo capítulo abordaremos os aspectos da dinâmica clássica, apresentando as equações que regem o movimento dos núcleos. As forças que atuam nos núcleos são calculadas pela teoria de Hellmann-Feynman, e descritas como a combinação da força do estado fundamental mais um termo relacionado às excitações eletrônicas. Demonstraremos como obter esse termo de excitação.

No capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos ao realizarmos uma dinâmica molecular não-adiabática no estado excitado com o método QMMM/DinEMol apresentado. Demostramos a capacidade do modelo desenvolvido para estudar relaxações vibracionais intramoleculares do estado excitado na molécula de Benzeno, bem como as dinâmicas de

isomerização das moléculas de estilbeno e azocompostos em fase gasosa. Comparamos a dinâmica excitada da molécula de benzeno e azobenzeno isoladas com a dinâmica dessas moléculas imersas em uma solução de metanol, destacando as principais diferenças encontradas. Apresentamos também os resultados obtidos ao aplicá-lo para estudar a dinâmica de isomerização da molécula de Retinal, como fotoreceptor da proteína Rodopsina. Nesse capítulo ainda discutimos o papel da transferência eletrônica de carga na isomerização dos azocompostos adsorvidos a superfície (101) anátase do TiO_2 , onde forma um complexo de transferência de carga heterogêneo.

No último capítulo, condensamos as conclusões dos resultados obtidos com as simulações detalhadas no Capítulo 4 e apresentamos também as perspectivas para continuarmos com o desenvolvimento do método e no futuro podemos descrever outros fenômenos quânticos e/ou sistemas biológicos mais complexos.

Os apêndices foram elaborados em 7 seções que auxiliarão na compreensão de detalhes computacionais e/ou teóricos do método. No primeiro intitulado: "Aproximação de campo médio - Teoria semiclássica de Ehrenfest", está demonstrado em detalhes os cálculos elaborados e as considerações feitas para obter as equações de movimento para o modelo de Ehrenfest da teoria não-adiabática. No segundo, apresentamos uma descrição detalhada do método de propagação de onda AO/MO elaborado pelo grupo DinEmol. O Apêndice C apresenta a equação de Campo de forças CHARMM, adicionado recentemente ao código Dinemol, todos os termos do campo de força e suas constantes são especificados. No quarto apêndice é possível acompanhar o passo a passo do cálculo da força que dá origem a auto-

consistência entre os graus de liberdade clássicos e quânticos no método QMMM/DinEmol. Na seção Termostato de Nosé-Hoover, apresentamos a formulação elaborada por Nosé e Hoover para realizar dinâmicas moleculares no *ensemble* canônico, adicionar esse modelo de termostato ao código foi o primeiro trabalho realizado durante o período de doutorado. Na sexta seção, encontramos um guia detalhado de como executar a dinâmica molecular não-adiabática no estado excitado com o código DinEmol, e outros processos prévios de preparação do sistema. Por fim na última seção, encontramos uma tabela com os parâmetros semi-empíricos otimizados utilizados na Teoria de Hückel estendido.

Todo método, apresentado nessa tese está implementado no pacote DinEMol, um código gratuito e disponível para download. [52]

2 Fundamentação Teórica

No início do século XX, quando as discussões sobre a dualidade onda/partícula da luz eram o estado da arte na ciência, o físico francês Louis de Broglie postulou que, assim como a luz, as partículas que compõem a matéria também possuiriam um comprimento de onda associado e, portanto, apresentariam um padrão de interferência. [53]

As previsões de De Broglie foram confirmadas alguns anos depois pelo experimento de Davisson–Germer [54], lhe dando o prêmio Nobel em 1929. Tais previsões também influenciaram o físico alemão Erwin Schrödinger a postular a equação de movimento (propagação) das ondas de matéria [55], que viria a ser a base dos trabalhos teóricos da mecânica quântica:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t) + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t) \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t) . \quad (2.1)$$

$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t)$ é conhecida como função de onda e $V(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t)$ é a energia potencial da partícula de matéria. A função de onda não possui interpretação física, mas contém toda informação que o princípio da incerteza nos permite conhecer sobre o estado do sistema.

Na formulação de Dirac, [56] a equação (2.1) é escrita como

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t) = \hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t) \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t) \quad (2.2)$$

Para um sistema molecular formado por M núcleos e N elétrons as variáveis \mathbf{R} e \mathbf{r} são definidas como $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ e $\mathbf{r} \equiv (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ respectivamente. E o Hamiltoniano $\hat{H} \equiv \hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t)$ é descrito por:

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^M \frac{\nabla_{\mathbf{R}_I}^2}{M_I} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.3)$$

onde M_I é a massa do núcleo, Z_I é o número atômico e \mathbf{R}_I são as variáveis canônicas dos núcleos, m_i é a massa, e é a carga eletrônica e \mathbf{r}_i são as variáveis canônicas dos elétrons, e ϵ a constante de permissividade do vácuo. Ao lado direito da igualdade da eq. (2.3) temos respectivamente os potenciais cinético dos núcleos, cinético dos elétrons, de interação entre elétrons e núcleos, de interação elétron-elétron e de interação núcleo-núcleo. Tal sistema é formado por $3(N+M)$ variáveis, e extremamente complicado de se resolver.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em 1927, Born e Oppenheimer publicaram o trabalho "A teoria quântica das moléculas"¹, onde apresentaram e justificam a formulação conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) [57], que foi largamente utilizada em trabalhos teóricos da ciência molecular no século XX, e ainda é referencial teórico na química quântica [58].

A ABO separa dinamicamente os movimentos de elétrons e núcleos, e nos permite dividir em dois estágios o cál-

¹ No título original: Zur quantentheorie der molekeln

culo da dinâmica molecular. Inicialmente supondo que os elétrons seguem a dinâmica nuclear quase que instantaneamente, a variável tempo é eliminada no movimento eletrônico pelo congelamento dos movimentos nucleares [58] e introduzida à noção de estados estacionários eletrônicos, o que possibilita expandir a função de onda total $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t)$ em funções da base eletrônica $\phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, que são determinadas em cada posição \mathbf{R} , de tal forma que:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t) = \sum_n \chi_n(\mathbf{R}, t) \phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) , \quad (2.4)$$

onde n equivale ao número de funções da base eletrônica.

A função $\phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é conhecida como auto-estado (autofunção) instantâneo e é solução da equação de autovalor:

$$\hat{H}_{el} \phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_n \phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) , \quad (2.5)$$

onde E_n é o autovalor de $\phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ que tem o operador Hamiltoniano \hat{H}_{el} definido com:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t) = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla r_i^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} . \end{aligned} \quad (2.6)$$

Cada estado eletrônico é caracterizado por uma distribuição espacial de suas partículas, a função $\phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, e pela energia E_n correspondente. A equação de autovalores (2.5) apresenta uma propriedade característica dos sistemas

quânticos: estados discretos e com energias bem definidas. O estado discreto de menor energia é conhecido como fundamental, os restantes são conhecidos como excitados.

Fazendo uso da ABO, as coordenadas dos núcleos passam a ser parâmetros da função de onda eletrônica e não mais variáveis, e isso diminui o número dos graus de liberdade do sistema eletrônico para $3N$. Ainda assim, não é possível resolver analiticamente sistemas onde $N > 1$. Na realidade, o único sistema atômico que possui solução analítica é o átomo de Hidrogênio. Sistemas com mais de um elétron e/ou mais de um núcleo precisam ser resolvidos numericamente, e muitas vezes se faz necessário o uso de aproximações, e para isso foram desenvolvidas algumas técnicas.

Os métodos mais conhecidos para cálculo de estrutura eletrônica em sistemas com poucos graus de liberdade são o Hartree-Fock (HF) [59–61] e a teoria do funcional densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) [62]. Ambos já foram amplamente descritos na literatura e podem ser vistos em detalhes nas referências [63–65]. Métodos semiempíricos são utilizados para sistemas com maior número de graus de liberdade. No modelo que desenvolvemos para estudar dinâmica eletrônica em molécula (QMMM/DinEmol), optamos por utilizar o método semiempírico de Hückel Estendido para o cálculo da estrutura eletrônica devido ao baixo custo computacional (quando comparado a outros métodos) e por considerar a geometria da molécula durante os cálculos. Detalhes da Teoria de Hückel estendida são observados no Capítulo 3.

No segundo estágio do cálculo da ABO, a superfície de energia potencial adiabática (PES), proveniente da energia eletrônica, atua como uma função potencial ($V_n(\mathbf{R})$) para os núcleos e a dinâmica nuclear, evolui de acordo com a equa-

ção:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_n(\mathbf{R}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^M \frac{\nabla R_I^2}{M_I} + V_n(\mathbf{R}) \right] \chi_n(\mathbf{R}, t). \quad (2.7)$$

O comprimento da função de onda dos núcleos é muito menor que o da função de onda dos elétrons, uma vez que os núcleos são muito mais pesados. Por esse motivo encontrar a solução para eq. (2.7) nunca é simples, e em muitos casos para resolvê-la é necessário impor restrições adicionais.

A dificuldade em tratar a dinâmica nuclear via mecânica quântica é ainda hoje um dos mais complicados desafios da química teórica. [58] Devido a isso, muitas vezes compensa ignorar os efeitos quânticos dos núcleos e tratá-los classicamente, utilizando as equações canônicas de movimento:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\frac{\partial V_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (2.8)$$

É durante a dinâmica dos núcleos que a variável temporal é recuperada, pois as posições nucleares são funções do tempo.

Os modelos teóricos que acoplam as equações de movimento de Newton e Schrödinger e onde as forças são calculadas durante o progresso da dinâmica por cálculos de estrutura eletrônica precisos são conhecidos como dinâmica molecular *ab initio* ou a dinâmica de primeiro princípio. [58] Os métodos de dinâmica molecular *ab initio* mais utilizados são a dinâmica molecular de Born-Oppenheimer e o método de Car-Parrinello. [66] Tais métodos são apresentados e amplamente discutidos nas referências [67–69].

A ABO deixa de ser válida no caso em que a energia de duas ou mais PES se aproximam, nesse caso os efeitos quânticos de interações e transições não-adiabáticas podem ocorrer. [17, 70–73] Nas moléculas poliatômicas as PES podem ter cruzamentos exatos, chamados de interseções cônicas, devido ao encontro das superfícies ter a forma de um cone duplo. [74–76] Considerar a possibilidade de existirem as interseções e efeitos de interação e transição é importante, pois, quase todos os processos químicos e biológicos interessantes envolvem eventos de transição não-adiabáticos. [58]

2.2 Além da Aproximação de Born-Oppenheimer

A suposição de que os elétrons se ajustam instantaneamente ao movimento dos núcleos torna-se incorreta sempre que os movimentos eletrônicos e nucleares ocorrem em escalas de tempo comparáveis. [77] Além disso, considerar a existência de acoplamento entre os elétrons e os núcleos pode levar à formação de uma interseção cônica entre as superfícies de energia potencial. Essa interseção fornece um caminho eficiente para o decaimento não radioativo entre diferentes estados eletrônicos.

Transferência de carga e dinâmica de excitação eletrônica são mecanismos que ocorrem em reações fotoquímicas [78, 79] devido à existência dos efeitos não-adiabáticos, e são essenciais para reações de transferência de elétrons em biomoléculas, [29, 30, 80] fenômenos de fototransdução em estruturas naturais e artificiais de coleta de luz, [81–83] são também explorados para aplicações em dispositivos moleculares opto-eletrônicos. [84]

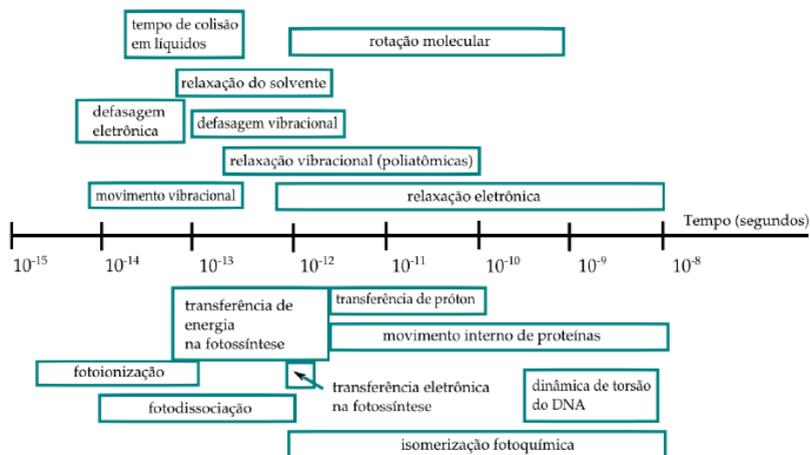


Figura 2 – Reações químicas, na escala de tempo de picossegundos. A maioria das reações envolve os efeitos quânticos de interações e transição não-adiabáticas

Na Figura, 2 observamos uma variedade de processos que combinam movimento eletrônico e nuclear na escala de tempo de picossegundos, a maioria deles são frequentemente influenciados pelo acoplamento não-adiabático entre os graus de liberdade eletrônicos e nucleares, de modo que simulações dinâmicas utilizando a ABO em uma única superfície de energia não são capazes de descrevê-los completamente. [70, 85, 86]

Como as transições não-adiabáticas são de natureza quântica, idealmente, para estudá-las elétrons e núcleos devem ser tratados pelo formalismo da mecânica quântica, mas as limitações computacionais dificultam tal prática. O método *Multiconfiguracional de Hartree Dependente do Tempo* (*Multi-Configuration Time-Dependent Hartree* em inglês, MCTDH) [31, 87–89], é um dos modelos que mais se aproxima de uma

descrição totalmente quântica. O método utiliza uma função de onda multiconfiguracional para descrever o sistema, combinando os benefícios da propagação de função de onda numericamente exata e a eficiência de um método de campo médio, como Hartree dependente do tempo. [31]

O método MCTDH produziu resultados bastante satisfatórios ao ser utilizado para estudar vários fenômenos que envolvem transições não-adiabáticas, como a fotodissociação [90–94] e espectros de fotoabsorção [95–98], predissociação [99] e superfície de moléculas espalhamento [100–106] e reativas [107–113]. Entretanto, sua aplicação é limitada para sistemas de tamanho pequeno, compostos de algumas dezenas de átomos, e com estrutura molecular simples. Uma adaptação conhecida como hierarquia de multi-camada possibilita utilizar o método MCTDH em sistemas maiores, [25, 114] desde que a geometria molecular não sofra grandes variações.

Uma das teorias modernas utilizadas para tratar os efeitos nucleares quânticos não-adiabáticas prevê uma alternativa aos métodos de pacotes de ondas quânticas (como o MCTDH) ao aplicar a mecânica de Bohm [115] e usar trajetórias de Bohm como base da mecânica quântica. [116]

Em 1999, foi proposto o primeiro modelo que utiliza a mecânica Bohmiana [32]. Nele a função de onda molecular é descrita de acordo com uma representação não-adiabática e está associada a uma família de trajetórias no espaço real de configuração (\mathbb{R}^{3M} , onde M representa o número de núcleos do sistema), as trajetórias Bohmianas e os pacotes de ondas que representam o movimento nuclear são discretizados em um conjunto de elementos de fluidos. As trajetórias Bohmianas evoluem no tempo pela integração de equações de movimento acopladas que são formuladas e resolvidas com as equações de Hamilton-Jacobi [117, 118].

Baseado na decomposição adiabática da função de onda eletrônica e nuclear, uma abordagem da mecânica de Bohm, que é adequada para o cálculo de todas as propriedades da estrutura eletrônica necessárias para a propagação das trajetórias quânticas foi proposta [33]. Nela, as equações nucleares do movimento são descritas em termos das equações de Hamilton-Jacobi, e a estrutura eletrônica e os vetores de acoplamento não-adiabático em cada passo de tempo são descritos pelas teorias de DFT e DFT dependente do tempo. [33, 119]

O formalismo de Bohm forneceu explicação para os resultados experimentais de fenômenos quânticos (não relativísticos) que envolvem não-localidade, emaranhamento, superposição, etc. [120–126] Atualmente, esse formalismo também é utilizado em problemas de muitos corpos, sistemas esses onde o cálculo da função de onda é inacessível [127]. Entretanto, a dinâmica de Bohm não é simples de se resolver, mesmo para os casos em que apenas uma superfície de energia potencial está envolvida e tratar dinâmica não-adiabática com esse formalismo requer aproximações e suposições específicas. [58]

Para evitar o limite de graus de liberdade que o método MCTDH impõe e as aproximações que envolvem o formalismo de Bohm e poder descrever sistemas moleculares mais interessantes, algumas simplificações são aplicadas. Em geral, elas concentram-se no tratamento dos graus de liberdade nucleares, uma vez a dinâmica dos núcleos é naturalmente mais próxima do regime clássico e, portanto, os efeitos quânticos menos evidentes.

Uma opção de simplificação muito bem sucedida é utilizar pacotes de ondas gaussianas como uma representação aproximada do pacote de ondas nuclear. [34] Essas ondas

podem ser utilizadas nas equações da dinâmica quântica [128–130] ou nas trajetórias semiclássicas [131, 132]. Além disso, as funções de base gaussianas em diferentes PES podemos explicar efeitos não-adiabáticos e de tunelamento.

Inicialmente foram utilizadas Gaussianas totalmente flexíveis, [34, 133–135] entretanto problemas numéricos tornam os métodos difíceis de aplicar, especialmente quando é preciso representar a função de onda como uma combinação de gaussianas [134]. De maneira alternativa, Gaussianas em que as larguras permanecem fixas passaram a ser utilizadas [35].

Duas propriedades tornam a aproximação da função de onda nuclear por ondas gaussianas vantajosa [128]: a primeira, é podermos aproximar de maneira bastante simples os pacotes de ondas e trajetórias clássicas, para isso basta supor que o centro de um único pacote de onda gaussiano se move classicamente de acordo com o teorema de Ehrenfest. Essa manobra torna-se tanto útil para simplificar a solução das equações de movimento quanto para apresentar uma interpretação da dinâmica molecular. A segunda propriedade diz respeito à natureza local das funções. Em outros métodos de dinâmica quântica a função do potencial deve ser conhecida globalmente, em todos os pontos do espaço, enquanto os métodos que utilizam pacotes de ondas gaussianos basta conhecer a função do potencial (e suas derivadas) na região onde se encontram as funções.

Embora a aproximação da função de onda nuclear por ondas gaussianas seja útil para tratar a dinâmica dos núcleos, na maioria das vezes, a prática comum é aplicar a aproximação clássica nos graus de liberdade nuclear para descrever a dinâmica não-adiabática em estado excitado de sistemas complexos. O tratamento é conhecido como método híbrido

quântico/clássico (MQC, do termo em inglês Mixed Quantum-Classical), e uma das suas formulações mais claras é de Pechukas que utiliza a abordagem de integral de caminho para determina o caminho clássico ideal que começa em uma superfície de energia potencial e termina em outra. [36,37] No modelo de Pechukas apenas no limite adiabático a equação de movimento dos núcleos de reduz à dinâmica clássica. [58]

A partir de uma aproximação de fase estacionária para integral de caminho, é possível identificar a trajetória dos núcleos (também conhecido como *caminho de Pechukas*) que está associada a transição dos elétrons de um estado quântico para outro. O caminho de Pachukas é determinado a partir de um processo iterativo, pois é necessário determinar a evolução das amplitudes quânticas ao longo do caminho, mas tais amplitudes não podem ser conhecidas sem saber o caminho. [136]

Nem o método de integral de caminho de Pechukas, nem nenhuma das adaptações de sua formulação, mostraram uma ampla aplicabilidade que compensasse a difícil implementação que o modelo exige. [58] Entretanto, o método ao longo dos anos tornou-se uma importante referência teórica e serviu como ponto de partida para discussão e elaboração de outros métodos de dinâmica molecular não-adiabática. O método de Surface-Hopping (SH) é de um desses métodos e pode ser considerado uma aproximação de curta duração do método Pechukas [136]. Inclusive o SH de Webster, et al [38,137] foi derivado a partir da abordagem de integral de caminho.

Embora possua uma variedade de adaptações, o modelo de SH foi proposto inicialmente por Tully e Preston em 1971 [39]. Trata-se de um método prático para lidar com a transição não-adiabática ao substituir o "salto quân-

tico coerente"por um salto clássico de uma PES para outra que ocorre com uma probabilidade fornecida numericamente. Para que haja conservação de energia e momento ao longo da simulação, no instante em que ocorre a transição a velocidade dos núcleos na direção perpendicular da intersecção é corrigida de acordo com a variação da energia entre as superfícies.

As variações dos algoritmos de SH se diferenciam principalmente pelo modo como a probabilidade de transição é calculada. Nesse primeiro modelo de Tully e Preston, [39] os saltos de superfícies podem ocorrer apenas em uma região limitada das PES, conhecida como ponto de intersecção entre superfícies não-adiabáticas. As primeiras aplicações de SH tiveram sua probabilidade de transição baseada em Landau-Zener ou em fórmulas derivadas. [39, 138–140]

Uma das desvantagens do método SH deve-se ao tratamento simplificado das transições, que são limitadas ao ponto de intersecção e ignoram o efeito de interferência decorrente de múltiplas transições, que em sistemas reais ocorrem em todos os lugares, desde que haja acoplamento não-adiabático entre as PES. Desde então, muitas outras versões adaptadas foram propostas, [40, 47, 48, 141, 142] incluindo a mais comum, proposto por Tully, e conhecido como "fewest switches"(FS). [40]

O algoritmo FSSH considera a coerência eletrônica ao longo de um caminho e as regiões onde ocorrem os saltos são modificados pela transição eletrônica. Nele a probabilidade para o evento não-adiabático difere por ser instantânea e estimada internamente, baseada na população dos estados envolvidos que mudam a todo passo da dinâmica. Portanto, a probabilidade deve ser calculada a cada passo do tempo ao longo da trajetória. [143]

O SH é um método bastante usado para estudar processos não-adiabáticos principalmente devido à sua implementação direta ser capaz de produzir resultados que concordam com os obtidos pela propagação totalmente quântica. [144] Sua gama de aplicação envolveu estudar transição tripleto-singlete, [145] processos de cruzamento intersistema, [146–148] reações catalisadas por laser, [149] ablação de polímero por laser ultravioleta, [150] dissociação induzida por laser, [151] transferência de prótons no solvente, [142] relaxamento vibratório induzido por solvente, [152] reações de colisão atômica e molecular [153, 154] e dinâmicas de fase condensada. [155–157]

Ainda assim, a fotoquímica e fotofísica molecular compõem o maior campo de aplicações do método, [158–164] que inclui o estudo de processos de fotodissociação. [148, 156, 157, 165, 166] Dentro da bioquímica, SH é utilizado para estudar a dinâmica não-adiabática dos fragmentos de ácido nucleico [167–169] e do retinal, cromóforo da proteína visual [141, 170–172].

Outro modelo das transições não-adiabática também simples, fácil de calcular e bastante utilizada é a Teoria Semiclássica de Ehrenfest (TSE) [173–175]. Trata-se de um método de campo médio. É baseado na fatoração da função de onda total em uma função das partículas rápidas e outra das lentas. A partir dele combinamos a dinâmica eletrônica como função das configurações nucleares dependente do tempo e como função da dinâmica newtoniana dos núcleos, que evoluem de acordo com a força média do pacote de onda, conhecida como força de Hellmann-Feynman. [58] Detalhes dos cálculos da TSE, podem ser observados no Apêndice A.

Uma das principais vantagens de Ehrenfest é ser invariante na representação quântica. Isto significa que podemos

representar a função de onda tanto na representação adiabática quanto na diabática que a solução obtida será independente do conjunto de base (desde que tenha sido utilizado um conjunto completo). Além disso, fornece probabilidades de transição quântica na maioria dos casos e garante a conservação de energia total (quântica + clássica). Uma grande desvantagem do modelo inclui não descrever a correlação entre movimentos clássicos e quânticos. [41]

Diferente dos métodos até então apresentados, o sistema eletrônico não evolui em apenas uma das PES disponíveis, mas sim em uma superfície arbitrária que corresponde a uma combinação dos estados adiabáticos, assim a força responsável pela dinâmica nuclear é calculada como uma média de todos os estados adiabáticos utilizados na expansão da função de onda eletrônica. A contribuição de cada estado vai de acordo com o número de ocupação, que é calculado a cada passo de tempo. [176] O tempo de cada passo é determinado pelas frequências eletrônicas máximas. Isso resulta em um termo cerca de 3 ordens de magnitude menor que o tempo característico da dinâmica dos núcleos em uma dinâmica de Born-Oppenheimer [177]

Uma das mais citadas desvantagens da Teoria de Ehrenfest diz respeito à superposição de vários estados eletrônicos que não faz sentido na região assintótica da intersecção cônica das PES, e isso leva à dinâmica não física. [176, 177] Por exemplo, um sistema que inicialmente está localizado em um único estado adiabático (puro) irá permanecer em um estado misto após sair de uma região de forte acoplamento não-adiabático, e a função de onda descrita pela contribuição de apenas uma superfície não é recuperada mesmo nas regiões assintóticas, onde a diferença na de energia entre as PES é bastante acentuada, o que caracteriza uma interação

não-adiabática mínima. Isso pode levar a uma dinâmica não física, uma vez que a função de onda total pode conter contribuições significativas de estados que são energeticamente inacessíveis.

Apesar de tudo isso, o método de Ehrenfest é bastante útil e promissor como um meio prático para descrever transições não adiabáticas do ponto de vista da dinâmica eletrônica, pois requer apenas uma única trajetória para cada conjunto de posições clássicas iniciais e momento. O método é tipicamente usado para o cálculo de problemas de colisão e dispersão. [178–181]

Recentemente desenvolvemos um método auto-consistente quântico capaz de incorporar a dinâmica quântica eletrônica de estado excitado não-adiabático na mecânica molecular. Os mecanismos quântico semiempírico e de mecânica molecular envolvem um formalismo de Ehrenfest derivado para a representação diabática. É utilizado em sistemas de larga escala para descrever fenômenos dinâmicos estruturais complexos, como dinâmica de relaxação, isomerização e transferência de carga. [51,182,183] O desenvolvimento do método, bem como os resultados obtidos com sua implementação serão apresentados nos Capítulos 3 e 4, respectivamente.

3 Metodologia

Esse trabalho visa aplicar uma nova abordagem quântico-clássica para dinâmica não-adiabática de estados excitados, unindo dois métodos simples mas muito eficientes: mecânica Molecular e Hückel Estendido. Esse método permite estudar os efeitos de relaxação dinâmica do estado excitado e os mecanismos responsáveis pela isomerização, sem necessitar cálculos de primeiros princípios ou outros métodos computacionais custosos. A descrição do sistema eletrônico, para moléculas estudadas pelo método QMMM/ DinEmol, é baseada principalmente na Teoria de Huckel Estendida (THE) [184, 185]. A THE é um formalismo semiempírico capaz de descrever aproximadamente as propriedades eletrônicas de sistemas moleculares e também de sólidos [186, 187]. Esta teoria é capaz de reproduzir de maneira realista a influência das simetrias nos níveis de energia. [188, 189] Os núcleos são tratados de forma clássica via Mecânica Molecular (MM). O acoplamento auto-consistente entre os graus de liberdades clássicos e quânticos é realizado pelas forças não-adiabáticas de Hellmann-Feymann-Pulay.

A seguir serão apresentados os principais métodos teóricos quânticos e clássicos, e as técnicas utilizadas para tratar os efeitos dinâmicos de relaxação no estado excitado e isomerização. Começamos descrevendo a teoria de Hückel Estendida, a descrição do pacote de ondas eletrônico e o método AO-MO elaborado pelo grupo DinEmol para propagar a função de onda no tempo. Para dinâmica nuclear, descrevemos o método de Ehrenfest e a formulação do campo de força é for-

nevido pelos potenciais otimizados para simulações líquidas (OPLS, do inglês Optimized Potentials for Liquid Simulations) para descrever os núcleos no estado fundamental.

3.1 Dinâmica eletrônica: Teoria de Hückel estendida

A partir da informação dos tipos de átomos e suas posições, é possível descrever os orbitais atômicos que compõem a molécula. Os orbitais atômicos (OAs, representados por: α , β), formam um conjunto conhecido como base atômica, uma base de estados localizada e não ortogonal, cujo tamanho é determinado pelo número total de orbitais de valência da molécula. Os orbitais mais internos de um átomo são ignorados, pois se assume que estes estão fortemente ligados ao núcleo. Por exemplo, o conjunto de bases atômicas para uma molécula de O_2 é formado por um total de 8 funções. Os orbitais mais internos, nesse caso apenas o 1s, são ignorados e os orbitais de valência de cada átomo de oxigênio contribuem com 4 funções de base: uma para o orbital 2s e três para os orbitais 2p (px , py , pz).

No nosso modelo, cada orbital atômico de valência é representado por um orbital do tipo Slater (OTS). A parte radial desse orbital possui um decaimento exponencial à longa distância do centro atômico e a parte angular é descrita por harmônicos esféricos [190]. A forma matemática normalizada dos OTSs é:

$$\langle \vec{r} | \beta(\phi; \zeta, n, l, m) \rangle = (2\zeta)^{n+1/2} \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi) , \quad (3.1)$$

onde ζ é um parâmetro semiempírico relacionado à distribuição de cargas no átomo; n , l e m são, respectivamente, os números quânticos principal, secundário e magnético do orbital de valência, e $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. Dessa forma, somos capazes de descrever todos os OAs.

Os OTSs não formam uma base ortonormal, portanto, o produto interno dos orbitais atômicos α e β corresponde a sobreposição ($S_{\alpha\beta}$) entre esses orbitais, Figura 3;

$$S_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \beta \rangle = \int \alpha^* \beta d\tau. \quad (3.2)$$

A integração ocorre sobre todo espaço, ($d\tau = dx dy dz$). A sobreposição entre diferentes orbitais atômicos do mesmo átomo é sempre zero. [190]

Os orbitais moleculares (OMs, representados por: ϕ , φ) são uma combinação linear dos orbitais atômicos (CLOA), eq (3.3). Geralmente, os OAs de energia similar combinam-se mais facilmente para formar um orbital molecular. Quanto maior a sobreposição entre eles, menor será a energia do orbital ligante e maior a energia do orbital antiligante.

$$|\phi\rangle = \sum_{\beta=1}^N Q_{\beta}^{\phi} |\beta\rangle, \quad (3.3)$$

N é o número total de orbitais de atômicos. O coeficiente Q_{β}^{ϕ} é uma medida da contribuição do orbital β para a formação do orbital molecular ϕ .

Os OMs são orbitais deslocalizados sobre a molécula. O número de orbitais moleculares deve ser igual ao número de orbitais atômicos incluídos na expansão linear. A distri-

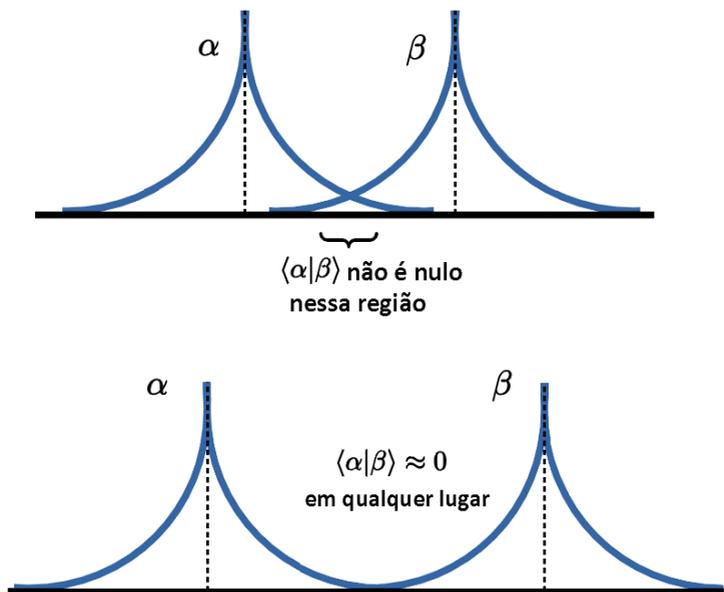


Figura 3 – A sobreposição orbital possui valor diferente de zero quando dois átomos estão próximos, e corresponde a região onde os orbitais $\langle \alpha |$ e $|\beta \rangle$ coexistem, como observado na figura superior. As funções de onda dos orbitais atômicos diminuem exponencialmente com a distância e a figura inferior representa orbitais que estão muito longe para interagir, nesses casos $S_{\alpha\beta} = 0$

buição de elétrons nos OMs é feita mediante a aplicação do princípio da exclusão de Pauli e começa dos orbitais de baixa energia para os de alta.

Os orbitais moleculares formam um conjunto de base que são autofunções do Hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H} |\phi\rangle = E_\phi |\phi\rangle. \quad (3.4)$$

Quando escrito em termos dos AOs:

$$\hat{H} \left(\sum_{\beta=1}^N Q_{\beta}^{\phi} |\beta\rangle \right) = E_{\phi} \left(\sum_{\beta=1}^N Q_{\beta}^{\phi} |\beta\rangle \right) . \quad (3.5)$$

Aplicando $\sum_{\alpha=1}^N \langle\alpha|$ pela esquerda, obtemos a equação de autovalores de Schrödinger independente do tempo

$$\sum_{\alpha,\beta=1}^N \langle\alpha| \hat{H} |\beta\rangle Q_{\beta}^{\phi} = \sum_{\alpha,\beta=1}^N E_{\phi} Q_{\beta}^{\phi} \langle\alpha|\beta\rangle , \quad (3.6)$$

onde $\langle\alpha| \hat{H} |\beta\rangle = H_{\alpha\beta}$ e $\langle\alpha|\beta\rangle = S_{\alpha\beta}$ correspondem, respectivamente, aos elementos de matriz do Hamiltoniano de Hückel e a sobreposição dos AOs não ortogonais.

O Hamiltoniano de Hückel Estendido é do tipo *tight-binding* e definido em termos de um conjunto de parâmetros semiempíricos. O elemento $H_{\alpha\alpha}$ corresponde ao potencial de ionização do orbital de valência α . O elemento $H_{\alpha\beta}$, na formulação de Hoffmann [191], é definido como:

$$H_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} K_{\alpha\beta} (H_{\alpha\alpha} + H_{\beta\beta}) S_{\alpha\beta} , \quad (3.7)$$

onde $K_{\alpha\beta}$ é conhecido como parâmetro de Wolfsberg-Helmholtz, que determina a força do acoplamento entre os orbitais atômicos α e β . Ele é tratado como um parâmetro ajustável, tipicamente assumindo valores entre 1 e 2. Em muitos casos, é definido com o valor constante de $K_{\alpha\beta} = 1.75$ para todos os tipos de pares de orbitais.

Optamos pela utilização da teoria semi-empírica de Hückel Estendida pois, além de ser computacionalmente efici-

ente e de considerar detalhes estruturais e químicos, o modelo fornecer um conjunto de orbitais moleculares com a correta simetria, possuem uma descrição clara das propriedades físicas do sistema e é facilmente modificado e aprimorado para incluir novos efeitos.

Uma deficiência da THE é não incluir de forma explícita os termos de interação elétron-elétron e interação íon-íon. Isso faz com que as energias e os orbitais resultantes não dependam do número de elétrons no sistema. Dessa forma cálculos auto-consistentes para definir os elementos de matriz no método de Hückel não são necessários. Por não incluir a interação iônica o modelo não é adequado para determinar o comprimento de ligações químicas.

Com intuito de obter uma melhor descrição quântica do sistema, os parâmetros $H_{\alpha\alpha}$, $K_{\alpha\beta}$ e o parâmetro ζ do orbital de Slater, foram otimizados pelo método de algoritmo genético desenvolvido pelo grupo DinEMol [52]. O critério utilizado para obter os novos parâmetros, e assim reproduzir os cálculos por primeiros princípios para os orbitais moleculares, é uma função de mínimos quadrados que inclui as energias de transição entre os orbitais de fronteira e a análise de população de Mülliken.

A equação de autovalores de Schrödinger independente do tempo, eq. (3.6), pode ser reescrita como:

$$\sum_{\alpha,\beta=1}^N Q_{\beta}^{\phi}(H_{\alpha\beta} - E_{\phi}S_{\alpha\beta}) = 0 . \quad (3.8)$$

A equação acima fornecerá N autovalores E_{ϕ} , cada um com seu autovetor $|\phi\rangle = \sum_{\beta} Q_{\beta}^{\phi} |\beta\rangle$.

Outra forma de escrever a eq. (3.6) é:

$$HQ = SQ \text{diag}(E) . \quad (3.9)$$

A equação de autovalores generalizada nos fornecerá os coeficientes Q_{β}^{ϕ} através da matriz coluna Q ; e as energias dos orbitais moleculares, através da matriz diagonal $\text{diag}(E)$.

Vale destacar que o hamiltoniano de Hückel Estendido contém informação geométrica do sistema, pois depende da matriz de sobreposição, que por sua vez depende diretamente das posições dos átomos. Portanto, para tratarmos sistemas dinâmicos é necessário recalculá-la a cada passo de tempo a sobreposição, o hamiltoniano e as autoenergias generalizadas. Trata-se de um dos processos mais demorados computacionalmente no método QMMM/DinEmol.

Pode ser utilizada para descrever o sistema tanto a base atômica composta por orbitais $|\beta\rangle$, localizados e não-ortogonais, quanto a base molecular formada por orbitais $|\phi\rangle$, deslocalizados e ortogonais.

É possível construir operadores que transformam uma base na outra. A transformação de um estado escrito na base molecular (deslocalizada) para a base atômica (localizada) é feita via o projetor $\hat{\mathbf{P}}$, e a operação inversa é feita pelo operador $\hat{\mathbf{P}}^T$:

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{\phi} \sum_{\beta\alpha} |\beta\rangle S_{\beta\alpha}^{-1} \langle\alpha|\phi\rangle \langle\phi| = \sum_{\beta\phi} |\beta\rangle Q_{\beta}^{\phi} \langle\phi| \quad (3.10)$$

$$\hat{\mathbf{P}}^T = \sum_{\phi} \sum_{\beta\alpha} |\phi\rangle \langle\phi|\beta\rangle S_{\beta\alpha}^{-1} \langle\alpha| = \sum_{\alpha\phi} |\phi\rangle Q_{\alpha}^{\phi T} \langle\alpha| \quad (3.11)$$

Esses operadores serão úteis para fazer a propagação

temporal do sistema quântico.

3.2 Evolução temporal do pacote de ondas eletrônico

Consideramos o estado fundamental do sistema aquele cujos elétrons estão dispostos nos orbitais moleculares de menor energia. Para representar o estado excitado criamos um par elétron-buraco, retirando um elétron, geralmente do orbital molecular ocupado mais energético (HOMO) e colocando-o no orbital desocupado de menor energia - LUMO. A Figura 4 apresenta um esquema dos estados fundamental e excitado.

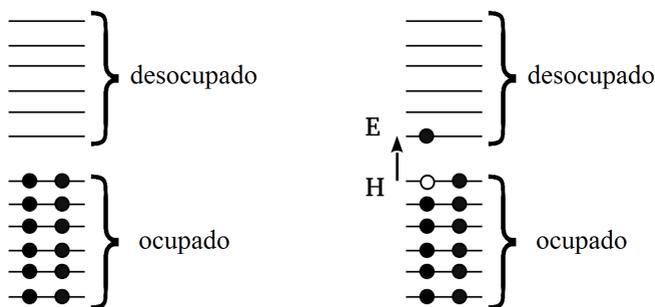


Figura 4 – À esquerda observamos a representação do estado fundamental, onde os orbitais moleculares de menor energia estão duplamente ocupados. À direita temos a representação do estado excitado, em que o elétron é deslocado para um orbital desocupado e o buraco ocupa seu lugar.

As funções de onda do elétron, Ψ^{el} , e do buraco, Ψ^{hl} , são independentes e seus pacotes de ondas propagam-se de acordo com a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)\rangle = \hat{H}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)\rangle , \quad (3.12)$$

onde $\hat{H}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)$ é o hamiltoniano de Hückel estendido calculado para configuração molecular no instante t . É importante destacar que os átomos que compõem o sistema vibram em torno da sua posição de equilíbrio. Uma vez que a base atômica depende da posição dos átomos, o movimento atômico gera uma dependência temporal no Hamiltoniano do sistema, dessa forma o Hamiltoniano do sistema eletrônico é função de $\mathbf{R}(t)$. $|\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)\rangle$ representa tanto a função de onda do elétron quanto a do buraco. Daqui em diante será descrita a evolução temporal da função de onda eletrônica. Vale ressaltar que a dinâmica do buraco ocorre da mesma forma. O que difere elétron e buraco são as condições iniciais de suas funções de onda.

A função de onda eletrônica poder ser escrita tanto na base atômica, $|\Psi\rangle = \sum_{\beta} A_{\beta}(t) |\beta(t)\rangle$, quanto na base molecular, $|\Psi\rangle = \sum_{\phi} C_{\phi}(t) |\phi(t)\rangle$. Os coeficientes $A_{\beta}(t)$ e $C_{\phi}(t)$ indicam a contribuição do respectivo orbital para a função de onda em cada instante t , lembrando que $\sum_{\phi} |C_{\phi}(t)|^2 = 1$ e $\sum_{\alpha\beta} A_{\alpha}^*(t) S_{\alpha\beta} A_{\beta}(t) = 1$.

Na base molecular, reescrevemos a eq. (3.12) como:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{\phi} C_{\phi}(t) |\phi(t)\rangle \right) = \hat{H}(t) \sum_{\phi} C_{\phi}(t) |\phi(t)\rangle . \quad (3.13)$$

Multiplicando $\langle\varphi(t)|$ pela esquerda, obtemos uma equação para os coeficientes C_{ϕ} , equivalente à equação de Schrödinger dependente do tempo (TDSE)

$$\frac{d}{dt}C_\phi(t) + \sum_\varphi C_\varphi(t) \left\langle \phi(t) \left| \frac{d}{dt}\varphi(t) \right. \right\rangle + \frac{i}{\hbar}C_\phi(t)E_\phi(t) = 0 . \quad (3.14)$$

A equação acima é resolvida de forma numérica, através do método de propagação AO/MO desenvolvido pelo grupo DinEmol [192], e para isso a variável temporal é discretizada, $t \rightarrow t_n$. A evolução do sistema eletrônico via AO/MO ocorre em etapas como demonstrado na Figura 5.

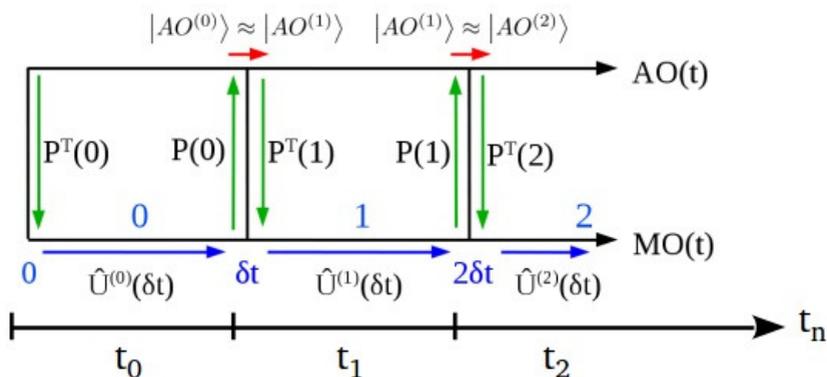


Figura 5 – Representação gráfica da evolução temporal do pacote de onda eletrônico onde o tempo total é discretizado em intervalos menores. As setas verdes representam a mudança de base, apontando para baixo indicam a transformação de AO para MO e apontando para cima a transformação inversa. As setas azuis retratam a aplicação do operador adiabático de evolução temporal enquanto as setas vermelhas caracterizam a utilização da aproximação quasi-estática.

Durante o intervalo de tempo $\delta t = t_{n+1} - t_n$ os coeficientes moleculares C_ϕ evoluem no tempo de acordo com

o operador adiabático $\hat{U}_{\text{AD}}^{(n)}(\delta t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_n\delta t\right]$. A função de onda é então projetada na base atômica e os núcleos se movimentam, assim o sistema avança para a próxima configuração estrutural, $H_n \rightarrow H_{n+1}$ e aplicamos a aproximação quasi-estática evoluindo a base localizada. Projetando o sistema novamente na base molecular os processos se repetem até que todo o intervalo de tempo seja varrido. A evolução temporal é descrita com mais detalhes no Apêndice B .

É importante destacar a influência direta que as posições dos núcleos possuem sobre a dinâmica eletrônica. A cada instante de tempo δt os núcleos movimentam-se, alterando a sobreposições dos orbitais atômicos, $S_{\alpha\beta}$, e alterando o hamiltoniano eletrônico, $H_{\alpha\beta}$. Essa dependência direta torna importante uma descrição correta da dinâmica nuclear.

O método QMMM/DinEmol descreve os núcleos de forma clássica através da MM, uma técnica de simulação computacional que consiste na integração numérica das equações clássicas de movimento dos núcleos do sistema. Portanto, dado um conjunto inicial de posições e velocidades, conhecendo o potencial de interação entre os núcleos e as equações de movimento que regem sua dinâmica, é possível determinar a trajetória de cada núcleo e, conseqüentemente, a evolução dinâmica do sistema, salvo pequenos erros de integração e arredondamentos.

3.3 Dinâmica nuclear - Método de Ehrenfest

A dinâmica dos núcleos é descrita via formalismo clássico na aproximação do campo médio de Ehrenfest, pelas equações:

$$\dot{\mathbf{R}} = \mathbf{P}/M , \quad (3.15)$$

$$\dot{\mathbf{P}} = -\nabla_{\mathbf{R}} \langle \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) | V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \rangle_{\mathbf{r}} . \quad (3.16)$$

As funções de onda do pacote eletrônico $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)$ são utilizadas para calcular as forças que agem sobre os núcleos. Entretanto, o cálculo dessa média não é tão simples e, embora hamiltonianos semiempíricos sejam bons para descrever os níveis de energia eletrônicos, quando se trata de descrever potenciais interatômicos esses hamiltonianos não são tão eficientes.

Na mecânica molecular, uma abordagem muito utilizada e bastante conhecida é descrever o potencial de interação através de um campo de força. Embora os campos de força sejam extremamente úteis para descrever sistemas que estão no estado fundamental, eles não descrevem corretamente reações químicas, processos de transferência de carga ou qualquer outro processo em que exista uma mudança na distribuição de cargas no sistema. Isso ocorre, pois, os campos de força são geralmente parametrizados para sistemas no estado fundamental, ademais não evoluem com o tempo à medida que a distribuição de carga é alterada.

Para continuar descrevendo a dinâmica nuclear pelo formalismo clássico, uma solução seria reescrever os campos de força como uma função que depende diretamente da configuração eletrônica do sistema. Mas tal solução é inviável de se realizar para estruturas compostas por um grande número de átomos. A solução proposta pelo método QMMM/DinEMol é utilizar campos de força clássicos no estado fundamental,

V_{GS}^{MM} , já desenvolvidos e conhecidos e incluir o efeito da dinâmica eletrônica na superfície do estado excitado via um potencial de excitação, $V_{EH}[\Psi^{el}(t), \Psi^{hl}(t)]$, produzido por um termo de Hellmann-Feynman-Pulay que considera as excitações eletrônicas.

$$\langle \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) | V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \rangle_{\mathbf{r}} \approx V_{GS}^{MM}(\mathbf{R}) + V_{EH}[\Psi^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t), \Psi^{hl}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)]. \quad (3.17)$$

Essa aproximação parte do princípio que V_{GS}^{MM} descreve corretamente o estado fundamental (GS). Como já citado, o sistema está no GS quando todos os orbitais de energia menor que o LUMO estão duplamente ocupados. No entanto, o estado excitado é produzido ao retirarmos um elétron do orbital ocupado de maior energia (HOMO) e colocando-o em um dos orbitais desocupados (LUMO, por exemplo), como na Figura 4. Como a mudança na energia total é pequena consideramos que o estado excitado pode ser descrito pelo potencial do estado fundamental mais uma correção que é devido à excitação do par elétron-buraco, $V_{EH}[\Psi^{el}, \Psi^{hl}]$.

3.3.1 Campo de forças clássico

O campo de força V_{GS}^{MM} descreve as interações intra e intermoleculares. Tais campos não são universais pois existem diferentes maneiras de defini-los. Os campos de força mais frequentemente utilizados são o AMBER e o OPLS [193–195]. Em geral, utilizaremos o campo de força OPLS para representar a configuração do estado fundamental dos núcleos, eq. (3.18). Recentemente adicionamos ao DinEmol

o campo de forças CHARMM [196], detalhes desse campo de forças estão disponíveis no Apêndice C. As interações intramoleculares no OPLS são compostas pelos potenciais de ligação, angular e de torção (respectivamente o primeiro, segundo e terceiro termos à direita da eq. (3.18)), já as interações intermoleculares são descritas pela soma dos potenciais Coulombiano e de Lennard-Jones (quarto e quinto termos à direita na eq. (3.18)).

$$\begin{aligned}
 V_i^{MM}(\{R_i\}) = & \sum_j \frac{K_{ij}^{lig}}{2} (\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{R}_0)^2 + \sum_{j,k} K_{ijk}^{ang} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \\
 & + \sum_{j,k,l} \sum_{n=0}^5 C_{nijkl} \cos^n(\phi_{ijkl}) + \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{q_j}{\mathbf{R}_{ij}} \\
 & + 4 \sum_j \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{\mathbf{R}_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{\mathbf{R}_{ij}} \right)^6 \right], \tag{3.18}
 \end{aligned}$$

onde \mathbf{R}_{ij} corresponde à distância entre o átomo i e seu vizinho j , θ_{ijk} à deformação angular formada pelos átomos i, j e k na posição do átomo i , a variável ϕ_{ijkl} representa o ângulo entre dois planos formados pelo átomo central i ligado a outros três átomos. A representação geométrica dessas variáveis está ilustrada na Figura 6.

Quanto aos parâmetros $\{K^{lig}\}$, $\{\mathbf{R}_0\}$, $\{K^{ang}\}$, $\{\theta_0\}$, $\{C_n\}$, $\{\epsilon\}$ e $\{\sigma\}$, esses são obtidos nos bancos de dados existentes na literatura [194, 195], mas também podem ser obtidos via análise de dados espectroscópicos ou via cálculos de primeiros princípios.

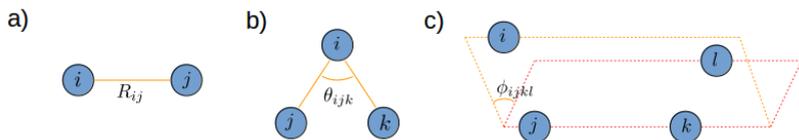


Figura 6 – Representação geométrica das variáveis a) de comprimento de ligação, \mathbf{R}_{ij} , b) de deformação angular, θ_{ijk} , e c) do diedro, ϕ_{ijkl} .

O potencial de Lennard-Jones modela a interação entre um par de átomos neutros, interação essa que está associada a distância de separação entre eles, representada na equação pelo parâmetro R_{ij} . Em grandes distâncias prevalece a interação atrativa que os átomos exercem entre si, termo $-(\sigma_{ij}/R_{ij})^6$. Esse termo fornece coesão ao sistema e é originado das forças de van der Waals. Quando há pequenas distâncias prevalece a interação de natureza repulsiva, termo $(\sigma_{ij}/R_{ij})^{12}$, relacionado à sobreposição dos orbitais eletrônicos (princípio de exclusão de Pauli).

O potencial Coulombiano é um potencial efetivo que descreve a interação entre duas cargas pontuais. Trata-se de um potencial de longo alcance, sendo assim seu cálculo pode ser problemático, resultando em um grande custo computacional. Para reduzir esse custo, apenas as interações dentro de um determinado raio de corte são consideradas, truncando o potencial. Além do mais, o potencial de Coulomb resulta em uma equação convergente apenas sob condições específicas.

O método de Ewald [197–199] é o mais utilizado para calcular interações do tipo Coulombiana em sistemas moleculares, pois através de certas manipulações matemáticas converge o somatório de ordem $O(r^{-1})$ de Coulomb. Esse método pressupõe periodicidade do sistema modelado, tal fato limita

sua aplicação em sistemas não periódicos, como líquidos, sólidos amorfos e nanoestruturas. Para evitar essa dificuldade, Wolf propôs um método que não depende da periodicidade do sistema [197, 200, 201] e que possui rápida convergência. O método de Wolf tornou-se bastante popular nos últimos anos e está sendo amplamente utilizado. Devido a eficiência computacional, utilizamos o método de Wolf para realizar os cálculos de interação eletrostática. Detalhes sobre o método de Ewald e o método de Wolf podem ser encontrados na referência: [202].

Os comportamentos dos potenciais de Coulomb e de Lennard-Jones em relação à distância R_{ij} podem ser vistos na Figura 7.

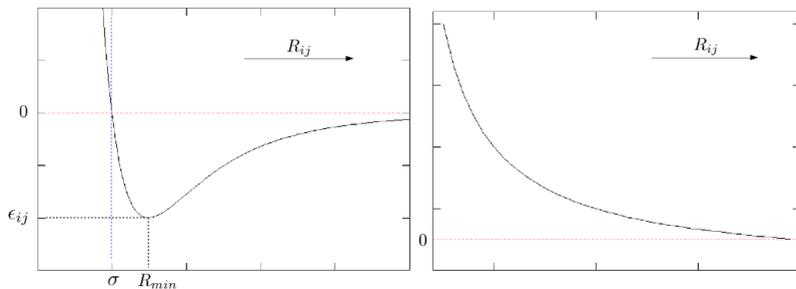


Figura 7 – Representação gráfica dos potenciais de Lennard-Jones, à esquerda, e de Coulomb, à direita, em função da distância interatômica R_{ij} .

3.3.2 Interação elétron-núcleo no estado excitado

O funcional da função de onda do par elétron-buraco, $V_{EH}[\Psi^{el}(t), \Psi^{hl}(t)]$, é um termo de correção que leva em conta os efeitos da excitação eletrônica no campo de forças intramolecular e é responsável pelo acoplamento entre os graus de liberdade clássicos e quânticos. Esse termo é também o

gerador de mudanças na superfície de energia potencial do estado excitado.

A energia de excitação é calculada a partir do hamiltoniano eletrônico:

$$\begin{aligned} V_{EH} [\Psi^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t), \Psi^{hl}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)] &= Tr [\rho^{EH}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \mathbf{H}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)] \\ &= \sum_{\phi} E_{\phi} \rho_{\phi\phi}^{EH} . \end{aligned} \quad (3.19)$$

A matriz densidade do par elétron-buraco, escrita em termos dos estados adiabáticos, é definida por:

$$\rho_{\phi\varphi}^{EH} = \rho_{\phi\varphi}^{el} - \rho_{\phi\varphi}^{hl} , \quad (3.20)$$

onde

$$|\Psi^{el}\rangle \langle \Psi^{el}| = \sum_{\phi\varphi} C_{\phi}^{el} C_{\varphi}^{el*} |\phi\rangle \langle \varphi| = \rho_{\phi\varphi}^{el} |\phi\rangle \langle \varphi| \quad (3.21)$$

$$|\Psi^{hl}\rangle \langle \Psi^{hl}| = \sum_{\phi\varphi} C_{\phi}^{hl} C_{\varphi}^{hl*} |\phi\rangle \langle \varphi| = \rho_{\phi\varphi}^{hl} |\phi\rangle \langle \varphi| \quad (3.22)$$

A força de Hellmann-Feynman-Pulay (HFP) que atua no átomo N é definida como:

$$\mathbf{F}_N = -\nabla_{\mathbf{R}_N} V_{EH} [\Psi^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t), \Psi^{hl}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)] . \quad (3.23)$$

Através dessa força os núcleos reagem à excitação eletrônica. É ela que dá origem a efeitos adiabáticos e não-adiabáticos no movimento dos núcleos. É possível derivar

uma expressão analítica para essa força. Abaixo serão descritos os principais pontos desse processo, mas essa derivação está descrita em detalhes no Apêndice D.

Iniciamos considerando os pacotes de onda escritos na base adiabática, $|\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)\rangle = \sum_{\phi} C_{\phi} |\phi\rangle$. Como $|\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)\rangle$ é um estado qualquer não estacionário, então $E = \langle\Psi|\hat{H}(\{\mathbf{R}\})|\Psi\rangle$ não é a energia variacional; assim:

$$\frac{dE}{d\mathbf{R}_N} = \sum_{\phi} |C_{\phi}|^2 \frac{dE_{\phi}}{d\mathbf{R}_N} + \sum_{\phi} E_{\phi} \left(\frac{dC_{\phi}^*}{d\mathbf{R}_N} C_{\phi} + C_{\phi}^* \frac{dC_{\phi}}{d\mathbf{R}_N} \right). \quad (3.24)$$

O primeiro termo à direita do sinal de igual na equação acima é a componente adiabática da força e segundo termo resulta na componente não-adiabática.

A expressão do termo adiabático é derivada utilizando a definição do elemento de matriz $H_{\alpha\beta}$ do Hamiltoniano de Hückel Estendido, e pode ser escrito como $H_{\alpha\beta} = \xi_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}$, com $\xi_{\alpha\beta} = K_{\alpha\beta}(H_{\alpha\alpha} + H_{\beta\beta})/2$, sem dependência em \mathbf{R}_N . Assim:

$$\sum_{\phi} |C_{\phi}|^2 \frac{dE_{\phi}}{d\mathbf{R}_N} = \sum_{\phi} |C_{\phi}|^2 \frac{\partial \langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle}{\partial \mathbf{R}_N} = \sum_{\phi} |C_{\phi}|^2 \sum_{\alpha,\beta} (\xi_{\alpha\beta} - E_{\phi}) Q_{\alpha}^{\phi} \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{R}_N} Q_{\beta}^{\phi}. \quad (3.25)$$

Já o termo não-adiabático da força é obtido utilizando a TDSE, eq. (3.14),

$$\sum_{\phi} E_{\phi} \left(\frac{dC_{\phi}^*}{d\mathbf{R}_N} C_{\phi} + C_{\phi}^* \frac{dC_{\phi}}{d\mathbf{R}_N} \right) = \sum_{\phi, \varphi}^{\phi < \varphi} 2\Re(C_{\phi}^* C_{\varphi}) \left[\langle\phi|\nabla_{\mathbf{R}_N} \hat{H}|\varphi\rangle \right]. \quad (3.26)$$

Ao derivarmos o termo não-adiabático nos deparamos com um termo conhecido como operador vetorial não adiabático, $\mathbf{d}_{\phi\varphi}^N = \langle \phi | \nabla_{\mathbf{R}_N} \varphi \rangle$. Esse operador e o termo não adiabático da força estão associados pela relação

$$\mathbf{d}_{\phi\varphi}^N = \frac{\langle \phi | \nabla_{\mathbf{R}_N} \hat{H} | \varphi \rangle}{E_\phi - E_\varphi} = \frac{\sum_{\alpha,\beta} Q_\alpha^\phi Q_\beta^\varphi \langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \hat{H} | \beta \rangle}{E_\phi - E_\varphi}, \quad (3.27)$$

com $\langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \hat{H} | \beta \rangle = \nabla_{\mathbf{R}_N} H_{\alpha\beta} - \langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \alpha | \hat{H} | \beta \rangle - \langle \alpha | \hat{H} | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle$.

O operador \hat{H} para o Hamiltoniano de Hückel é definido como $\hat{H} = \sum_{i,j} |i\rangle [S^{-1}HS^{-1}] \langle j|$ na representação de uma base não ortogonal definida pela matriz de sobreposição S . Utilizando-o com a equação de autovalores generalizada de Hückel estendido o termo não-adiabático da força, após alguma manipulação matemática, vide Apêndice D, torna-se

$$\sum_{\phi} E_\phi \left(\frac{dC_\phi^*}{d\mathbf{R}_N} C_\phi + C_\phi^* \frac{dC_\phi}{d\mathbf{R}_N} \right) = \sum_{\phi < \varphi} 2\Re(C_\phi^* C_\varphi) \sum_{\alpha,\beta} \langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle \times \\ \left[Q_\alpha^\phi Q_\beta^\varphi (\xi_{\alpha\beta} - E_\phi) + Q_\alpha^\varphi Q_\beta^\phi (\xi_{\alpha\beta} - E_\varphi) \right]. \quad (3.28)$$

Tendo a forma explicita dos termos adiabático e não-adiabático, podemos escrever a forma analítica completa da força de HFP, produzida no átomo N pela excitação elétron-buraco, dentro do formalismo da Teoria de Hückel estendida.

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_N^{EH} = & - \sum_{\alpha} \sum_{\beta \in N} 2 \langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle \times \\
& \left\{ \sum_{\phi} \rho_{\phi\phi}^{EH} (\xi_{\alpha\beta} - E_{\phi}) Q_{\alpha}^{\phi} Q_{\beta}^{\phi} \right. \\
& \left. + \sum_{\phi, \varphi}^{\phi < \varphi} \mathbb{R}(\rho_{\phi\varphi}^{EH}) \left[Q_{\alpha}^{\phi} Q_{\beta}^{\varphi} (\xi_{\alpha\beta} - E_{\phi}) + Q_{\alpha}^{\varphi} Q_{\beta}^{\phi} (\xi_{\alpha\beta} - E_{\varphi}) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{3.29}$$

O primeiro termo à direita da eq. (3.29) corresponde ao termo de Hellmann-Feymann, e representa a média das forças em cada superfície de energia potencial adiabática. O segundo termo corresponde à força efetiva na partícula clássica (núcleo) resultante da transição de um estado adiabático para outro. Esse segundo termo deve ser incluído para que a energia total do sistema seja conservada [44].

Determinada a influência que o par elétron-buraco exerce sobre os núcleos, suas equações de movimento destes adquirem a forma

$$\dot{\mathbf{R}} = \mathbf{P}/M, \tag{3.30}$$

$$\dot{\mathbf{P}} = -\nabla_{\mathbf{R}_N} V_{GS}^{MM} + \mathbf{F}_N^{EH}, \tag{3.31}$$

com V_{GS}^{MM} definido por (3.18) e \mathbf{F}_N^{EH} pela eq. (3.29).

Para fazer a evolução temporal dos núcleos por um intervalo de tempo $\Delta t = n\delta t$, realizamos a integração numérica das equações de movimento (3.30) e (3.31) para cada

núcleo N que compõe o sistema. Essa integração é feita via algoritmo de Velocity Verlet [203].

É importante notar que durante a simulação a energia do sistema elétron-núcleo no estado excitado deve ser conservada, ou seja

$$E = E_{MM} + E_{QM} = E_{cinética}^{MM} + V_{GS}^{MM} + Tr \left[\rho^{EH} \mathbf{H} \right] = Constante. \quad (3.32)$$

4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados de dinâmica molecular não adiabática de estado excitado obtidos para as moléculas de benzeno, azobenzeno e estilbeno isoladas e imersas em solução, para proteína rodopsina e para azocompostos isolados e adsorvidas em superfície semicondutora.

Antes de realizar as simulações os sistemas aqui apresentados passaram por uma série de processos de preparação, listados em detalhes no Apêndice F. Esses processos garantem que os parâmetros semi-empíricos, utilizados para descrever o sistema, tragam resultados próximos aos obtidos por cálculos de primeiros princípios e/ou experimentais.

4.1 Dinâmica singular do benzeno fotoexcitado

O foco deste estudo está nos efeitos dinâmicos de relaxação não-radiativa. Embora as propriedades físicas do benzeno já tenham sido amplamente estudadas [204, 205], suas propriedades fotofísicas ainda são de grande interesse.

Thompson e Martínez [205] demonstraram que a existência de uma intersecção cônica, entre as superfícies de energia potencial do estado excitado (S_1) e do estado fundamental (S_0), pode acelerar o decaimento não-radiativo entre estes estados eletrônicos. Eles demonstraram através de cálculos com o método AIMS (*ab-initio multiple spawning*) que a transferência de população do estado adiabático $S_1 \rightarrow S_0$

ocorre em ≈ 250 fs. Durante o processo de transferência, a geometria do benzeno muda e os átomos do sistema que, até então, porque parte da geometria otimizada, oscilavam em um plano bem definido passam a oscilar fora desse plano.

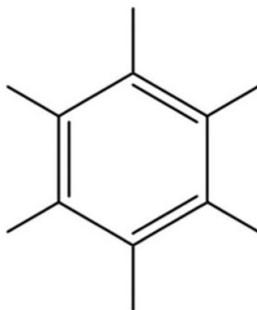


Figura 8 – Molécula de benzeno.

Buscamos, através do método de Ehrenfest para dinâmica não-adiabática, demonstrar efeitos similares a esses. A nossa simulação inicia com a molécula em repouso na geometria de equilíbrio do estado fundamental, completamente planar. Os parâmetros estruturais (ligações, ângulos, constantes e afins) são dados pelo campo de força OPLS, descrito na eq. 3.18.

Na Figura 8 é possível ver os tipos atômicos do campo de força utilizado para descrever a parte clássica do potencial que atua no núcleo. Na Tabela (1) apresentamos a comparação entre os parâmetros obtidos com a otimização via DFT – com o programa Gaussian 03, com o funcional de troca-correlação B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d)– e parâmetros obtidos por OPLS (MM) em uma otimização com o programa DinEmol.

O objetivo dessa comparação é demonstrar que a geometria do sistema é muito bem descrita pelos parâmetros de

força OPLS, sem a necessidade da utilização dos métodos de primeiros princípios.

Tabela 1 – Comparação dos parâmetros geométricos da estrutura do benzeno otimizada via OPLS (MM) e via DFT (QM). Os rótulos CA e HA são tipicamente utilizados para descrever respectivamente carbonos e hidrogênios pertencentes a um anel aromático. Os comprimentos de ligação estão descritos em Å e os ângulos estão em graus. A nomenclatura utilizada na tabela vai de acordo com a Figura 8.

Parâmetros	Valor (QM)	Valor (MM)
CA - CA	1,40	1,40
CA - HA	1,09	1,08 - 1,11
CA - CA - CA	120	119,98 - 120,01
CA - CA - HA	119,93 - 120,02	119,05 - 120,94

Partindo da geometria otimizada do estado fundamental, consideramos que o sistema foi fotoexcitado produzindo um par elétron-buraco. Para isso os pacotes de ondas do elétron e do buraco ocupam, respectivamente, os orbitais LUMO e no HOMO da molécula, fornecendo ao sistema uma energia equivalente à diferença de energia entre os níveis em questão.

Na Figura 9, apresentamos a evolução dos pacotes de ondas do elétron (em azul) e do buraco (em vermelho) em função do tempo. A intensidade das cores corresponde a $|C_\varphi(t)|^2$, isto é, quanto do pacote de onda localiza-se no orbital φ .

No instante inicial, devido à excitação vertical, o elétron encontra-se localizado exclusivamente no orbital LUMO.

Assim $|C_{\varphi=LUMO}^{el}(t)|^2 = 1$ e todos os outros orbitais têm contribuição nula. De forma semelhante, todo buraco localiza-se no orbital HOMO. A força produzida pelo par elétron-buraco, eq. (3.29), no início da simulação faz a molécula relaxar sua geometria. Posteriormente, essa força a distorce e o pacote de ondas começam a dispersar-se, contudo, a cada instante de t , $\sum_{\varphi} |C_{\varphi}^{el}(t)|^2 = \sum_{\varphi} |C_{\varphi}^{hl}(t)|^2 = 1$

Como o sistema está inicialmente em repouso e na geometria otimizada, a energia cinética dos núcleos é zero. A força criada pela excitação atua nos núcleos, dando origem a modos vibracionais planares. Entretanto, no decorrer da dinâmica a energia desses modos é distribuída para outros modos vibracionais, inclusive alguns modos que vibram fora do plano, como destacado na Figura 9. Consequentemente a superfície S_1 torna-se instável e através da intersecção cônica, a população é transferida do estado S_1 para o S_0 .

A Figura 9 descreve a dinâmica do par elétron-buraco até a intersecção cônica e a subsequente relaxação não-radiativa. O decaimento completo demora cerca de 400 fs. No processo, a energia eletrônica é convertida em energia cinética e potencial dos núcleos, como demonstrados nos quadros superiores da Figura 10.

Quando os átomos passam a oscilar longe das suas posições de equilíbrio a geometria do sistema se distancia daquela de energia mínima.

A energia clássica, $E_{clássica}$, quadro inferior à esquerda na Figura 10, definida como a soma entre a energia cinética e potencial dos núcleos, torna-se constante após a transição de níveis. Isso ocorre porque o sistema retorna ao estado fundamental e a energia do sistema passa a ser apenas a clássica, com o decaimento do par elétron-buraco.

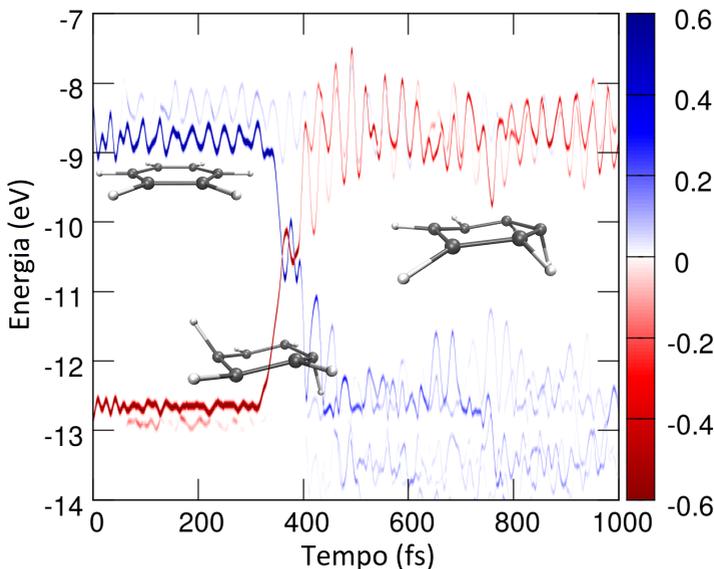


Figura 9 – Ao fundo temos a dinâmica do pacote de onda eletrônico (azul) e do buraco (vermelho) em função do tempo. A intensidade de cores é fornecida em termos de $|C(E_\phi(t), t)|^2$. Em evidência temos a geometria do benzeno para determinados instantes de tempo, demonstrando a relação entre as oscilações fora do plano e a transição dos estados adiabáticos através da intersecção cônica.

Outra maneira de observar a transição dos estados S_1/S_0 é por meio da energia quântica do sistema, isto é, através da energia do elétron, $E_{el} = Tr[\rho^{el} H]$, e do buraco, $E_{hl} = -Tr[\rho^{hl} H]$, ambas no quadro inferior direito da Figura 10. Com a molécula oscilando no plano, as energias do elétron e do buraco são próximas aos valores de energias dos orbitais LUMO e HOMO, respectivamente. Quando os átomos passam a oscilar fora do plano a transição ocorre, e os pacotes de ondas espalham-se para vários outros orbitais.

Na última análise em relação à dinâmica do benzeno consideramos a conservação de energia durante todo pro-

cesso. Pelas condições iniciais da simulação, a energia é devida à existência do par elétron-buraco, $E(t=0) \approx Tr[\rho^{EH}H]$. Isso porque $V_{GS}^{MM} \approx 0$ para a geometria otimizada e os núcleos em repouso. Enquanto o sistema está no estado excitado, $Tr[\rho^{EH}H] > 0$, a energia total é dado pela relação $E = T + V_{GS}^{MM} + Tr[\rho^{EH}H]$.

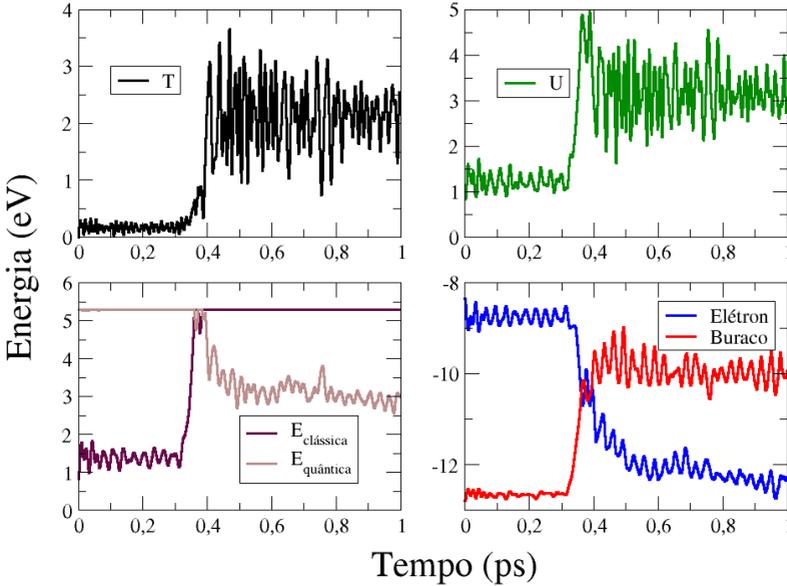


Figura 10 – No quadro superior esquerdo temos evidenciado a energia cinética dos núcleos durante o intervalo de tempo da simulação. No quadro superior direito observamos a evolução da energia potencial. No quadro inferior esquerdo, localiza-se a energia nuclear total ($E_{clássica}$) e a energia quântica ($E_{quântica}$) em função do tempo. Por fim, no quadro inferior direito encontra-se a energia dos pacotes de onda do $E_{el} = Tr[\rho^{el}H]$ (em azul) e $E_{hl} = -Tr[\rho^{hl}H]$ (em vermelho) como função do tempo.

Quando o sistema decai de S_1/S_0 a energia quântica é transferida aos graus de liberdade clássicos e distribuída pelos modos vibracionais. Como a superfície de energia potencial S_0 corresponde ao estado fundamental, a energia do sistema passa a ser dada pelos parâmetros clássicos, isto é, $E = K + V_{GS}^{MM}$, e as forças tornam-se exclusivamente clássicas, $\mathbf{F}_N^{MM} = -\nabla_{\mathbf{R}_N} V_{GS}^{MM}$.

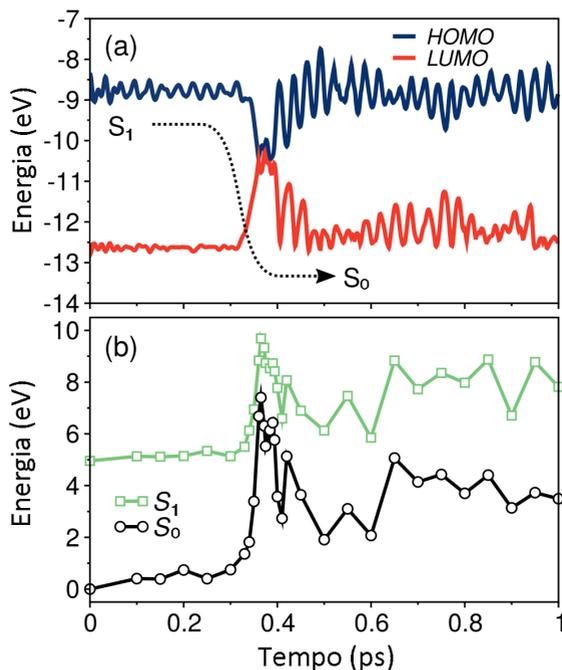


Figura 11 – a) Energias HOMO (vermelho) e LUMO (azul) durante relaxação vibracional da molécula de benzeno. O decaimento não-radioativo ocorre através da interseção cônica S_1/S_0 . b) Cálculos de energia total realizados com o método CAS-SCF (6,6) / 6-31G * nas geometrias de benzeno obtidas da dinâmica molecular não-adiabática. A energia total do estado S_0 é ajustada para zero em $t=0$.

Optamos por realizar a dinâmica molecular não-adiabática com o benzeno inicialmente na estrutura otimizada para comparar os resultados com os obtidos via método *ab-initio* e também para destacar a evolução da dinâmica vibracional para fora do plano. Na Figura 11 é apresentada a comparação entre (a) as energias HOMO e LUMO calculadas com a Teoria de Hückel estendida e (b) S_0 e S_1 calculadas com o método CASSCF (do inglês Complete Active Space Self Consistent Field) utilizando as geometrias de benzeno obtidas da dinâmica molecular não-adiabática. Observamos o cruzamento de energia nos dois métodos, uma evidência da capacidade da metodologia elaborada.

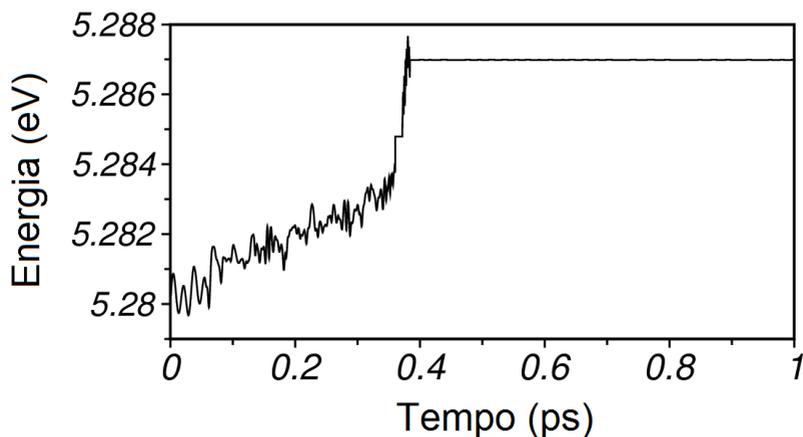


Figura 12 – Energia total do sistema, envolvendo os graus de liberdade quânticos e clássicos, em função do tempo.

A Figura 12 demonstra que o método conserva a energia total quântica-clássica, dentro de uma certa tolerância. Existe uma maior dificuldade em controlar a conservação de energia no estado excitado, mas durante os 400 *fs* que

a simulação se mantém em S_1 a variação de energia é de apenas 8 meV . A conservação de energia melhora para passos de tempo da simulação menores; o passo de tempo utilizado na simulação apresentada nas Figuras 9, 10 e 12, foi de $dt = 0,005fs$. A pequena variação na energia total indica que

$$\langle \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) | V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \rangle_{\mathbf{r}} \approx V_{GS}^{MM}(\mathbf{R}) + V_{EH}[\Psi^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t), \Psi^{hl}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)] ,$$

é uma boa aproximação para o potencial quando sistema está no estado excitado.

4.2 Dinâmica de fotoisomerização

Em termos de estrutura molecular as moléculas de estilbeno e azobenzeno são bastante similares [206]. Na Figura 13 é possível observar a geometria de ambas. Elas possuem uma dupla ligação na região central da molécula e radicais fenil, um de cada lado, ligados à dupla, mas o grupo C=C presente na molécula de estilbeno possui uma maior estabilidade física e química que o grupo N=N da molécula de azobenzeno. [206]

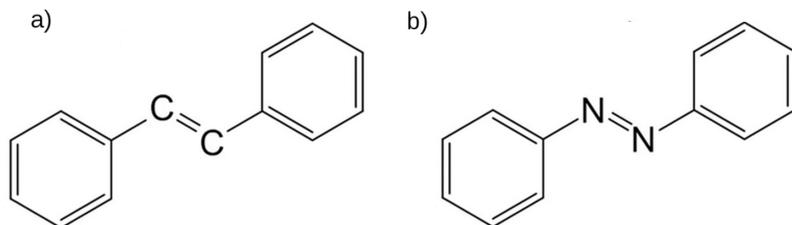


Figura 13 – Estrutura química e tipos atômicos das moléculas (a) estilbeno e (b) azobenzeno.

A similaridade das moléculas também inclui o fato de ambas possuírem isômeros, isto é, moléculas que dispõem da mesma fórmula molecular, pertencem ao mesmo grupo de funções orgânicas, mas com geometrias diferentes, resultando em propriedades químicas e físicas diferentes. A molécula de estilbeno é um típico exemplo quando se trata de diferenças químicas entre seus isômeros; a molécula em sua geometria *trans* é planar, isso facilita o seu empilhamento e, em condições normais de temperatura e pressão, a cristalização é possível. Já a geometria *cis* não pode ser empilhada facilmente e, sob condições padrão, encontra-se no estado líquido. [9]

A isomerização pode ocorrer com o aumento da temperatura [9]. Quando a vibração da molécula se torna forte o suficiente para vencer a barreira de potencial existente entre as duas geometrias inicia-se uma rotação, transformando a molécula em seu isômero. Entretanto, a maneira mais comum de isomerização é através da excitação do sistema. As conversões internas e a relaxação do estado excitado para o fundamental podem conduzir a um isômero diferente do inicial.

Dos mecanismos de conversão, a rotação é a mais sim-

ples e refere-se à rotação da dupla ligação central da molécula. O mecanismo de torção requer menos espaço e, normalmente, ocorre quando o sistema possui um espaço restrito, como em uma superfície.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos ao aplicarmos o método QMMM/DinEMol para estudar os mecanismos que causam a isomerização do estilbeno. A molécula de estilbeno foi previamente preparada como descrito no guia apresentado no Apêndice F.

4.2.1 Molécula de estilbeno

Obtivemos a geometria otimizada a partir dos parâmetros do campo de força OPLS, com exceção dos parâmetros que descrevem o diedro central, *CCCC*. Esses parâmetros foram redefinidos de acordo com o trabalho de DuBay e seus colaboradores [207]. A estrutura obtida foi comparada com uma otimizada via DFT, apresentando boa concordância. É possível observar na Tabela 2 que o desvio máximo foi de 0.03 Å para o comprimento e de 5 graus para o ângulo.

Os parâmetros utilizados da teoria de Hückel estendida ($H_{\alpha\alpha}$, $K_{\alpha\beta}$ e o parâmetro ξ que caracteriza a parte radial do orbital do tipo Slater) foram otimizados por um procedimento de algoritmo genético. A otimização dos parâmetros EHT auxiliaram também na obtenção da geometria correta dos orbitais moleculares pelo método DinEMol. Na Tabela 3, podemos observar os valores da diferença de energia dos orbitais de fronteira obtidos com os novos parâmetros, listados no Apêndice G, em comparação com os valores obtidos com o programa Gaussian 03, com o funcional de troca-correlação B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d).

Tabela 2 – Comparação dos parâmetros geométricos obtidos via cálculos de otimização por DFT (QM) e OPLS (MM) para molécula estilbeno. O comprimento de ligação está em Å e os ângulos em graus. Os tipos atômicos aqui apresentados estão de acordo com os da Figura 13.

Parâmetros	Valor (QM)	Valor (MM)
CM - CM	1,35	1,36
CM - CA	1,47	1,48
CM - HC	1,09	1,09
CA - CA	1,39 - 1,41	1,41
CA - HA	1,09	1,09
CM - CM - CA	127,19	131,97
CM - CA - CA	118,64 - 123,66	119,90 - 121,30
CM - CM - HC	118,73	117,39
CA - CA - CA	117,70 - 120,95	118,79
CA - CM - HC	114,08	110,63
CA - CA - HA	118,96 - 120,36	118,70 - 120,26

Tabela 3 – Diferença das energias dos orbitais de fronteira (eV) para o estilbeno. Foram considerados os orbitais, HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 e LUMO+2

Orbitais de fronteira	B3LYP/6-31G(d,p)	EH Optimizado
LUMO - HOMO	4,14865	4,44742
HOMO - HOMO-1	1,28411	1,26788
HOMO - HOMO-2	1,28764	1,26800
LUMO+1 - LUMO	1,39213	1,65436
LUMO+2 - LUMO	1,40928	1,65461
HOMO-1 - HOMO-2	0,00354	0,00012

Antes de realizar as simulações da dinâmica molecular no estado excitado o sistema foi termalizado através de uma dinâmica molecular clássica no estado fundamental, mantendo o sistema em contato com o termostato Nosé-Hoover por 100 ps, tempo suficiente para a temperatura ficar estável no valor desejado, 300 K. A termalização foi realizada com o pacote DinEMol.

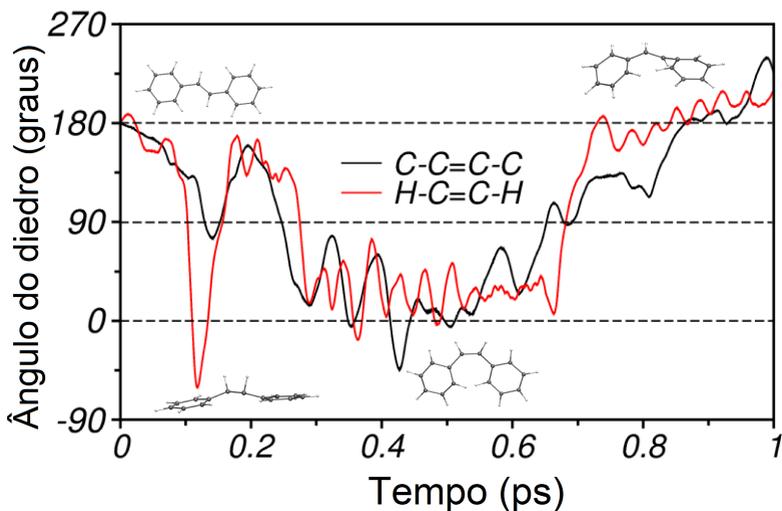


Figura 14 – Dinâmica de rotação dos diedros $CCCC$ (preto) e $HCCH$ (vermelho) como função do tempo. A rotação da ligação etilênica ($C=C$) ocorre em dois passos. O diedro $HCCH$ isomeriza primeiro e então conduz a torção do radical fenil em torno da ligação dupla.

Durante o período de termalização a molécula permaneceu na geometria inicial, *trans*, e a ligação $CM=CM$ não rotacionou significativamente. O sistema foi então colocado no estado excitado, por uma excitação vertical, com o

pacote de ondas eletrônico no LUMO do sistema e o pacote de ondas do buraco no HOMO. As posições e velocidades atômicas no final da dinâmica clássica foram usadas como condição inicial para o estado excitado. O passo de tempo utilizado na simulação de dinâmica molecular não-adiabática foi de $0,005 \text{ fs}$.

Observamos que a rotação da ligação dupla ($C = C$) ocorre em duas etapas, exatamente como prevê o mecanismo: a molécula no estado excitado relaxa e o diedro $CCCH$ torce até ≈ 90 graus, em seguida ocorre a rotação do radical fenil em torno da ligação dupla. Na Figura 14 apresentamos a geometria da molécula de acordo com o valor do diedro para determinados instantes de tempo.

Na mesma figura é possível acompanhar evolução da dinâmica de isomerização através do comportamento dos diedros $HCCH$ (curva vermelha), e $CCCC$ (curva preta) em função do tempo.

A molécula parte da geometria *trans* e em cerca de 0.1 ps atinge a geometria intermediária de forma bastante abrupta com o diedro $HCCH$, que então auxilia a rotação do diedro $CCCC$. Nessa simulação, particularmente, a molécula permanece nas vizinhanças da intersecção cônica, com grande parte da energia concentrada na coordenada de reação. Portanto, a geometria *cis* é obtida em aproximadamente $0,15 \text{ ps}$, mas a molécula já no estado fundamental acaba retornando para a geometria *trans*, em torno de $0,7 \text{ ps}$.

Medidas experimentais [208, 209] e cálculos ab initio, [210, 211] afirmam que a isomerização é causado pelos modos de hidrogênio fora do plano, com pouco movimento dos anéis de fenila. Nossas simulações estão de acordo com esses estudos que afirmam que a isomerização do estilbeno não pode ser descrita como a torção rígida dos anéis fenílicos.

4.2.2 Molécula de azobenzeno

A seguir serão apresentados os resultados obtidos ao aplicarmos o método de QMMM/DinEmol para molécula de azobenzeno e comparando-os com resultados experimentais e através de cálculo ab-initio para a molécula no estado gasoso.

Os procedimentos para realizar a simulação do azobenzeno foram os mesmos utilizados no Estilbeno. A geometria foi otimizada por cálculos semi-empíricos a partir dos parâmetros do campo de força OPLS. O diedro que descreve a relação dos átomos de nitrogênio do grupo azo (-N=N-) com os carbonos vizinhos, *CNNC*, foi definido como proposto no trabalho.

Tabela 4 – Comparação geométrica entre parâmetros obtidos com cálculo de otimização via DFT (QM) e OPLS (MM) para a molécula do azobenzeno. Os comprimentos de onda estão em Å e os ângulos em graus. Os tipos atômicos aqui apresentados estão na Figura 13.

Parâmetros	Valor (QM)	Valor(MM)
CA - CA	1,39 - 1,41	1,41 - 1,42
CA - HA	1,08 - 1,09	1,08
CA - NA	1,42	1,42
NA - NA	1,26	1,19
CA - CA - CA	119,84 - 120,43	117,55 - 121,44
CA - CA - NA	115,34 - 124,79	117,83 - 124,63
CA - NA - NA	114,81	112,27 - 112,31
CA - CA - HA	118,23 - 120,20	119,84 - 120,16

de Schäfer e colaboradores [212]. Quando comparada com a estrutura otimizada via DFT, o máximo desvio observado foi

de 0,07 Å para os comprimentos de ligação e 5 graus para os ângulos, como observado na Tabela 4.

Os parâmetros utilizados na teoria de Hückel estendida ($H_{\alpha\alpha}$, $K_{\alpha\beta}$, e o parâmetro ζ), foram otimizados para proporcionar uma descrição fiel dos orbitais moleculares de fronteira da molécula. Na Tabela 5, apresentamos valores de diferença de energia entre orbitais de fronteira obtidos com os novos parâmetros e os valores obtidos a partir de Gaussian 03, com o funcional de troca-correlação B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d). O mesmo conjunto de parâmetros foi utilizado para as simulações do estilbeno e do azobenzeno, e podem ser encontrados no Apêndice G.

Tabela 5 – Diferença da energia dos orbitais de fronteira (eV) para o azobenzeno

Orbitais de fronteira	B3LYP/6-31G(d,p)	EH Otimizado
LUMO - HOMO	3,94783	3,88371
HOMO - HOMO-1	0,04544	0,02895
HOMO - HOMO-2	0,81743	0,64216
LUMO+1 - LUMO	2,06970	2,83039
LUMO+2 - LUMO	2,09664	2,83563
HOMO-1 - HOMO-2	0,77199	0,61321

Como preparação para as simulações de dinâmica quântica, o sistema foi termalizado, em contato com um termostato Nosé-Hoover por 100 *ps*, na temperatura de 300 *K*. Esse procedimento foi realizado via dinâmica molecular clássica pelo pacote DinEMol. Não foi observado qualquer evidência de isomerização para uma dinâmica no estado fundamental. O sistema foi, então, colocado no estado excitado, de acordo com uma excitação de Franck-Condon, com o elétron no or-

bital LUMO e o buraco no orbital HOMO-1, isto é, uma excitação do tipo $S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$. As condições iniciais para a simulação no estado excitado foram as posições e as velocidades atômicas no final da dinâmica clássica. O passo de tempo da simulação no estado excitado foi de $dt = 0,005 \text{ fs}$.

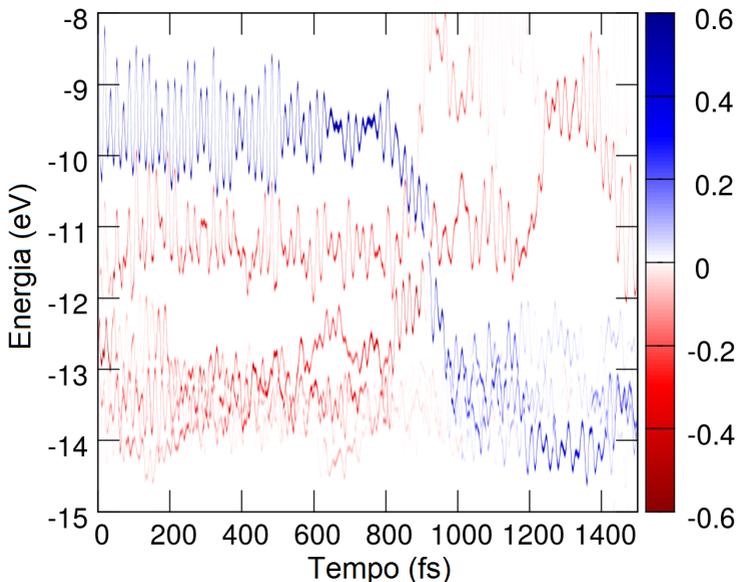


Figura 15 – Dinâmica não-adiabática do pacote de onda eletrônico (azul) e do buraco (vermelho) para molécula do azobenzeno, em termos da ocupação dos orbitais atômicos em função do tempo. A intensidade de cores é fornecida em termos de $|C(E_\phi(t), t)|^2$, que variam de zero a um. Por convenção o buraco assume valores negativos, quando o orbital não contribui para formação do pacote de onda, $|C(E_\phi(t), t)|^2 = 0$, assume a cor branca

Podemos acompanhar a dinâmica do processo de relaxação através da Figura 15. O pacote de ondas eletrônico, representado na cor azul, e o pacote de ondas do buraco, re-

presentado em vermelho, evoluem no tempo e se encontram na intersecção cônica. A dinâmica do pacote de ondas do elétron é inicialmente descrita pela dinâmica do orbital LUMO, e após a transição de estados fica dispersa em outros orbitais. O pacote de onda do buraco logo no início da dinâmica dispersa ocupando os orbitais mais próximos. Comportamentos semelhantes ao do buraco já foram reportados e são condicentes com o que ocorre no decaimento rápido da excitação $S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$. [213, 214]

Pelo gráfico vemos claramente os efeitos de redistribuição e relaxação de energia eletrônica. Quando o sistema atinge a intersecção cônica, o decaimento não-radiativo ocorre de forma rápida. O sistema atinge o estado fundamental, os graus de liberdade nucleares absorvem o excesso de energia e a isomerização acontece. Esse processo todo é completado em 1 ps.

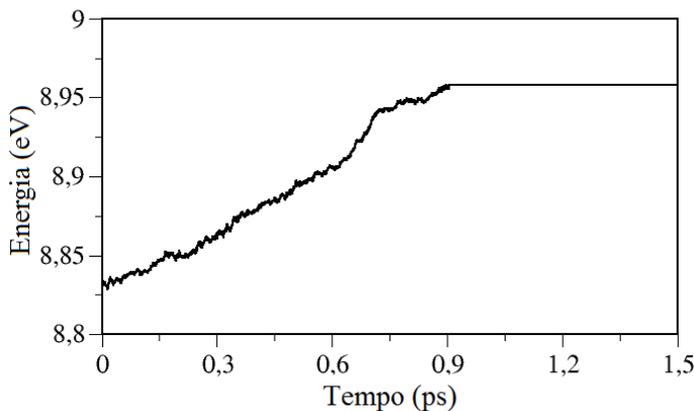


Figura 16 – Energia total do sistema para dinâmica do estado excitado $S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$, envolvendo os graus de liberdade quânticos e clássicos, em função do tempo.

O método de QMMM/DinEmol para dinâmica no estado excitado conserva a energia total com precisão numérica, como mostrado na Figura 16 para a dinâmica em $S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$ da molécula de azobenzeno. Até próximo a $0,9 \text{ fs}$ a molécula permanece no estado excitado, dessa forma a energia total do sistema equivale à soma da energia quântica com a clássica, e sua variação nesse intervalo é de aproximadamente 13 meV .

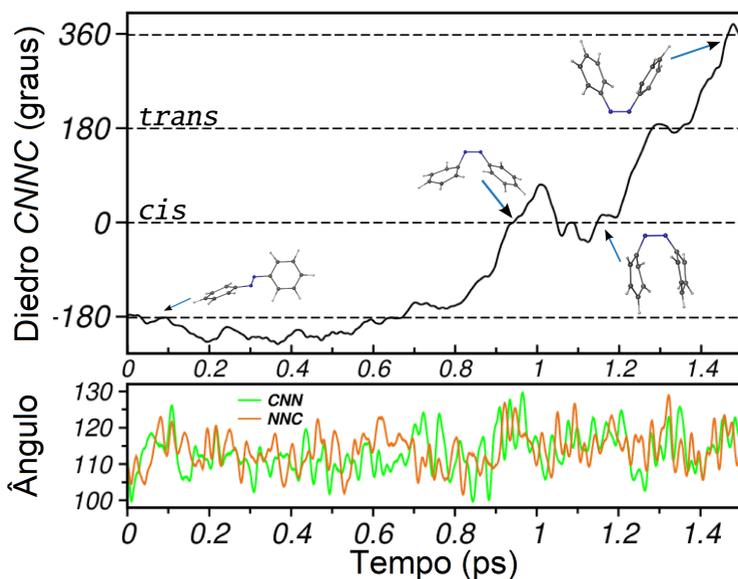


Figura 17 – Dinâmica de rotação do diedro $CNNC$ em função do tempo, e as geometrias correspondentes. Ângulos CNN (verde) e NNC (laranja), para a mesma simulação.

Na Figura 17 apresentamos um gráfico que descreve o processo de isomerização ao longo do tempo. Inicialmente a molécula de azobenzeno foi excitada na conformação *trans*, as forças decorrentes da excitação conduzem o sistema até

uma geometria favorável para isomerização. Após cerca de 0.9 ps de dinâmica, a molécula altera-se para conformação *cis*. Neste instante o sistema decai para o estado fundamental, e transfere a energia de excitação apenas para os modos vibracionais da coordenada de reação. Como a molécula encontra-se no vácuo, não dispersa a energia dos modos da coordenada de reação. Por isso o azobenzeno isomeriza mais algumas vezes até a simulação terminar.

Juntamente com a evolução do diedro, na Figura 17, apresentamos a evolução dos ângulos CNN (em verde) e NNC (em laranja) em função do tempo. Conforme observado eles variam no intervalo de 100° e 130° . Tal comportamento caracteriza o mecanismo assistido por inversão. Esse mecanismo é caracterizado por uma grande mudança no ângulo de torção do diedro CNNC que ocorre simultaneamente a mudanças menores nos ângulos NNC. [10]

4.3 Dinâmica de relaxação do benzeno em solução de Metanol

Simular sistemas em solução é uma forma de aproximar os resultados teóricos dos experimentais, pois é nesta condição que ocorrem grande parte das reações químicas e experimentos que possuem relevância. Nos estudos que realizamos, as moléculas de solventes foram tratadas de maneira totalmente clássica. As interações das moléculas do solvente entre si, e com o soluto foram descritas pelos potenciais não-interagentes de Lennard-Jones e Coulomb.

Nossa primeira simulação foi realizada utilizando a molécula de benzeno como soluto e moléculas de metanol (CH_3OH) como solvente. Escolhemos o benzeno pois se trata de um sistema molecular simples, mas muito estudado. O metanol,

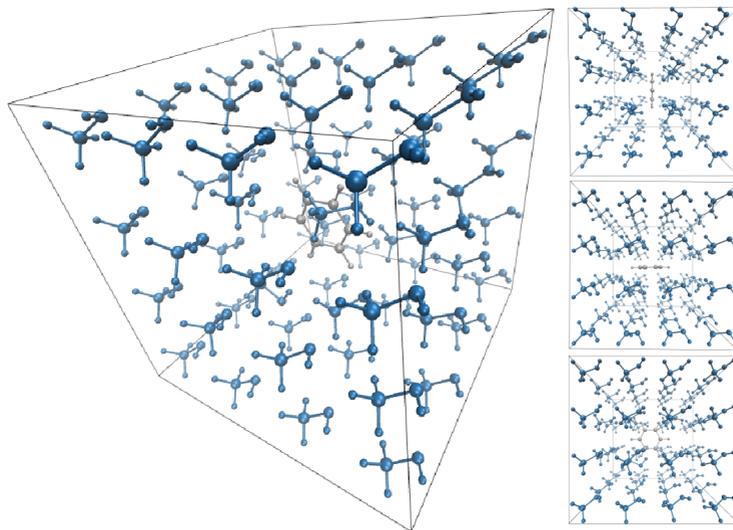


Figura 18 – Em destaque a visão tridimensional da caixa de simulação composta pela molécula de benzeno, em cinza, imersa em uma solução de metanol, em azul. Na lateral de cima para baixo temos a visão da caixa nos planos yz, xz e xy.

por sua vez, é um dos solventes mais utilizados na indústria, devido à sua capacidade de dissolver certas categorias de sais [215,216] e seu baixo custo de produção. O metanol também possui grande importância na indústria farmacêutica, pois, é utilizado como solvente na produção de colesterol, vitaminas e hormônios.

Para preparar o sistema foram dispostas 64 moléculas de metanol em uma caixa cúbica de aresta 16,261 Å, respeitando a densidade de 0,793 $g.cm^{-3}$ do metanol, foram utilizadas condições periódicas de contorno, para evitar os efeitos de borda. A molécula de benzeno foi então posicionada no centro a caixa e a energia do sistema foi minimizada de modo

a evitar valores exagerados de energia potencial. Na Figura 18 é possível ver o sistema que será estudado na dinâmica não-adiabática no estado excitado.

Ao realizar a simulação, as moléculas de metanol foram consideradas clássicas e evoluíram de acordo com a dinâmica molecular. Os parâmetros utilizados para descrever o campo de força foram disponibilizados pelo pacote de dinâmica molecular Gromacs [217]. Os parâmetros do benzeno, por sua vez, foram os mesmos que utilizamos na simulação do benzeno isolado e já foram apresentados na primeira seção desse capítulo.

Como nas simulações anteriores iniciamos o par elétron-buraco nos orbitais de fronteira, HOMO e LUMO. Na Figura 19, no quadro superior é possível observar a evolução da energia média do pacote de ondas do elétron, $E_{el} = Tr[\rho^{el}H]$ (em azul), e do buraco, $E_{hl} = Tr[\rho^{hl}H]$ (em vermelho), em função do tempo. O decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ ocorre cerca de 0,1 ps após o início.

Para fins de comparação foi realizada uma dinâmica simulação para a molécula de benzeno isolada, partindo das mesmas condições iniciais da molécula de benzeno em solução, é possível visualizar a dinâmica eletrônica dos pacotes de ondas no gráfico inferior na Figura 19.

A presença do solvente influencia de modo significativo a dinâmica da molécula de benzeno. O solvente altera o instante do cruzamento dos níveis de fronteira. Para a molécula isolada o cruzamento de níveis apresenta uma recorrência, antes do decaimento definitivo. Esse efeito foi visualizado para várias condições iniciais. Para a simulação em solvente o decaimento não apresenta essa recorrência.

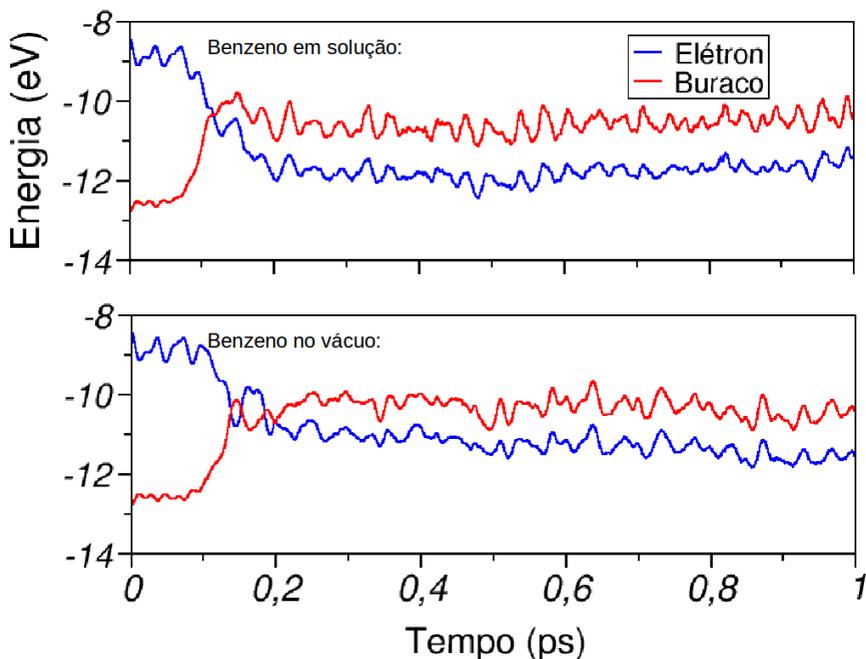


Figura 19 – Acima: energia média do pacote de onda do elétron (azul) e do buraco (vermelho), em função do tempo para fotoexcitação da molécula de benzeno imersa em solução de metanol. Abaixo, temos a energia média do pacote de onda do elétron (azul) e do buraco (vermelho), em função do tempo para fotoexcitação da molécula de benzeno isolada.

O segundo fator de influência ocorre para o sistema já no estado fundamental pois a energia extra acumulada nos modos vibracionais, proveniente da excitação eletrônica, é dissipada pelo solvente e a molécula de benzeno oscila muito próxima da sua geometria de equilíbrio do estado fundamental. Na figura 20 mostramos uma comparação dos modos vibracionais da molécula de benzeno em solução e isolada.

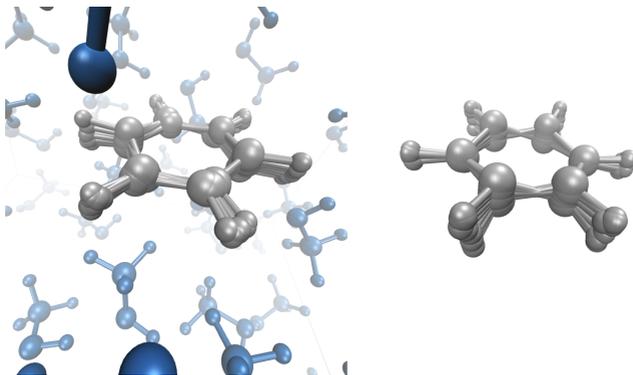


Figura 20 – A esquerda temos o conjunto final de frames da dinâmica molécula de benzeno imersa em solvente. Grande parte da energia extra, proveniente da fotoexcitação, acumulada nos modos vibracionais da molécula de benzeno é dissipada para o solvente. A direita, temos o conjunto final de frames da dinâmica do benzeno isolado, sem ter para onde dissipar a energia permanece acumulada nos modos vibracionais do benzeno.

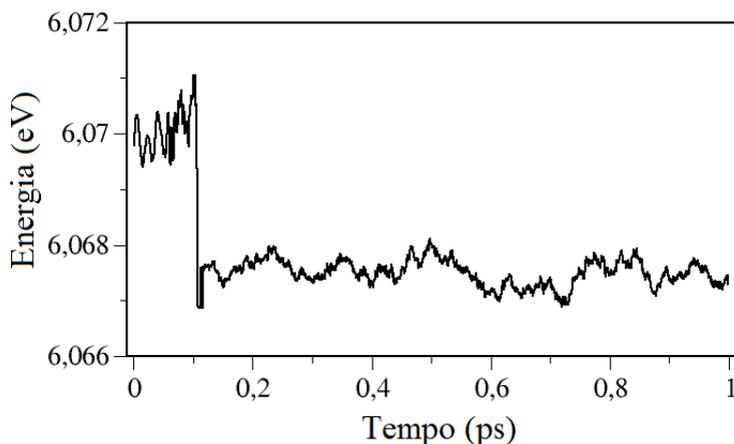


Figura 21 – Energia total do sistema (benzeno + metanol) para dinâmica do estado excitado, envolvendo os graus de liberdade quânticos e clássicos, em função do tempo.

Esse efeito dissipativo diminui a energia da molécula de benzeno. No entanto, a energia total do sistema formado pela molécula de benzeno e a solução de metanol conserva-se bastante bem. Durante o estado excitado a energia do sistema varia pouco mais de 1 meV. Na mudança do regime quântico para clássico a energia apresenta uma maior variação, contudo, em torno de 4 meV. O gráfico da conservação de energia total em função do tempo é apresentado na Figura 21.

4.4 Dinâmica de relaxação do azobenzeno envolto em solução de Metanol

Outra simulação foi realizada para a molécula de azobenzeno imersa em moléculas de Metanol. O fato da molécula de azobenzeno ser capaz de isomerizar em uma variedade de ambientes, alguns dos quais muito restritos, [218, 219] como, por exemplo quando incluídas numa cadeia polimérica, faz com que ela seja largamente utilizada no desenvolvimento de novos materiais com propriedades fotocromicas e fotoelásticas. [220–222] Devido a isso, vários estudos já foram realizados com essa molécula em solução. [223–225]

A preparação do sistema ocorreu de forma similar ao sistema anterior. Dessa vez, 118 moléculas de metanol foram distribuídas em uma caixa cúbica de lado 20,326 Å, aproximando do valor da densidade de 0,793 $g.cm^{-3}$ do metanol¹. Com a molécula de azobenzeno no centro a caixa, o sistema foi primeiramente otimizado e então termalizado por um tempo de 100 ps. As posições e velocidades finais desse processo foram utilizadas como dados de entrada para a di-

¹ Algumas moléculas foram retiradas para inclusão do azobenzeno

nâmica não-adiabática de excitação. A transição analisada foi a $S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$.

Os parâmetros utilizados para descrever a interação das moléculas do solvente entre si e com a molécula de azobenzeno foram os mesmos utilizados nas dinâmicas anteriores, para o azobenzeno na seção 4.2 e para o metanol na seção 4.3.

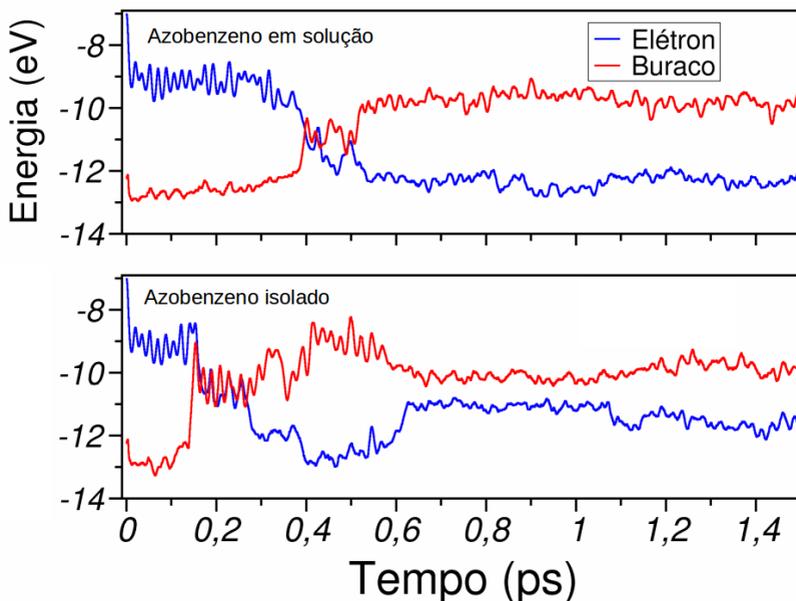


Figura 22 – Em cima, energia média do pacote de onda do elétron (azul) e do buraco (vermelho), em função do tempo para fotoexcitação da molécula de azobenzeno em solução de metanol. Abaixo as mesmas energias para a molécula de azobenzeno isolada.

O par elétron-buraco criado na fotoexcitação, foi localizado nos orbitais HOMO-1 e LUMO da molécula de azobenzeno. No quadro superior da Figura 22 é possível observar

a evolução da energia média do pacote de onda do elétron, $E_{el} = Tr[\rho^{el}H]$ (em azul), e do buraco, $E_{hl} = Tr[\rho^{hl}H]$ (em vermelho) em função do tempo. Foi também realizada, para comparação a dinâmica, no estado excitado para a molécula isolada, partindo exatamente das mesmas condições iniciais do azobenzeno em solução. No quadro inferior da Figura 22 observamos a evolução da energia média dos pacotes de onda.

De maneira similar à dinâmica do benzeno em solução, para o azobenzeno a presença do solvente também influencia a dinâmica. Tanto em solução, quanto isolada, o cruzamento de níveis para a molécula de azobenzeno demora em torno de um décimo de picossegundo para ocorrer. Durante esse intervalo os níveis cruzam e descruzam algumas vezes, como mostra a Figura 22 que quando a molécula encontra-se isolada esse comportamento se repete mais vezes. Esse comportamento foi verificado para diferentes condições iniciais.

É interessante destacar também que o cruzamento de níveis ocorre em instantes diferentes da dinâmica para os casos analisados. A presença da solução sugere mudanças estruturais do azobenzeno, que agora sofre a ação de interações intermoleculares, dificultando a deformação necessária para o decaimento não-radiativo ao estado fundamental.

O aspecto mais interessante a ser observado para molécula em solução é sua isomerização. Uma vez isomerizada, ela permanece nessa conformação durante o restante da simulação, o que não ocorre para molécula isolada, como observado na Figura 23. A energia de excitação que era transferida para os modos vibracionais da coordenada de reação agora é transferida também para a solução.

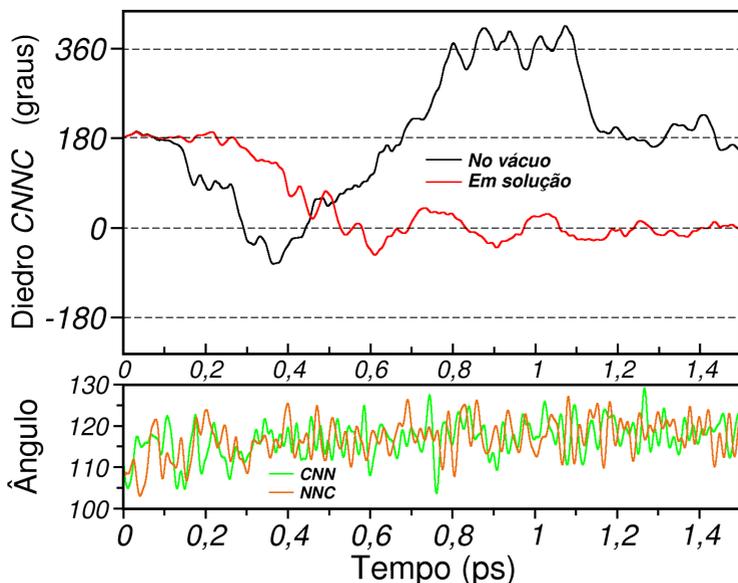


Figura 23 – Dinâmica de rotação do diedro CNNC em função do tempo, para as moléculas isolada e em solução. Ângulos CNN (verde) e NNC (laranja), para a simulação em solução.

4.5 Retinal

Desde que se mostrou possível utilizar o método QMMM/DinEmol para estudar os efeitos de relaxação dinâmicos no estado excitado e os mecanismos responsáveis pela isomerização de sistemas moleculares fotoexcitados, surgiu interesse em utilizá-lo para estudar a molécula de retinal.

A isomerização da molécula de retinal tem sido objeto de extensiva pesquisa desde que foi apontada como evento primário na visão dos animais vertebrados [226–228]. Presente na retina encontra-se associada uma grande cadeia de aminoácidos, formando a proteína conhecida como *rodopsina*. O retinal (11-*cis*) é o cromóforo responsável por absorver o fóton de luz visível, processo que desencadeia uma série de

funções biológicas responsáveis pela conversão da energia do fóton em impulsos elétricos [229–232]. Estudos que comprovaram isso renderam em 1967 ao bioquímico George Wald o prêmio Nobel de medicina.

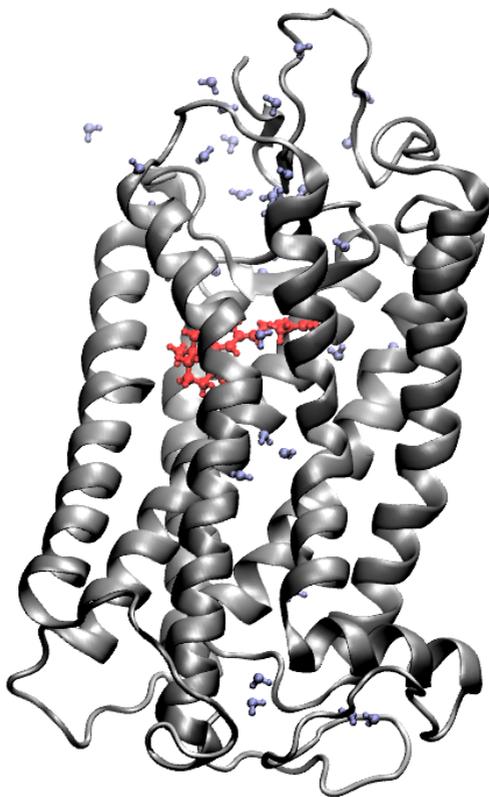


Figura 24 – Representação da proteína conhecida como rodopsina. Em vermelho o cromóforo retinal ligado a Opsina, representada em cinza. Em azul são representadas as moléculas de água.

É possível encontrar também a molécula de retinal associada a *bacteriorrodopsina*. Nesse sistema o retinal (na geometria all-trans) capta a energia da luz que é utilizada para mover o próton para fora da membrana da célula [229]. Esse

processo é responsável pela manutenção do metabolismo das archaea.² [233]. Devido à simplicidade celular desses microorganismos, essa proteína foi largamente utilizada para estudar a dinâmica molecular envolvida na fotoisomerização do retinal e as informações obtidas nesses estudos foram então utilizadas para interpretar este fenômeno em sistemas mais complexos [234].

Embora a *rodopsina* e a *bacteriorrodopsina* exerçam diferentes funções biológicas em diferentes organismos e não compartilhem quase nenhuma semelhança na sequência de aminoácidos que as compõem, ambas compartilham a arquitetura comum de sete transmembranas alfa-hélice, as quais o retinal é covalentemente ligado [229, 235], como ilustrado na Figura 24.

Na presença de um H^+ , a molécula de retinal e o aminoácido lisina reagem ligando-se através da formação de uma base de Schiff³ protonada (PSB), na maioria dos casos, Figura 25. A mudança no estado de protonação da base de Schiff faz parte da atividade de sinalização ou transporte nas rodopsinas. [234]

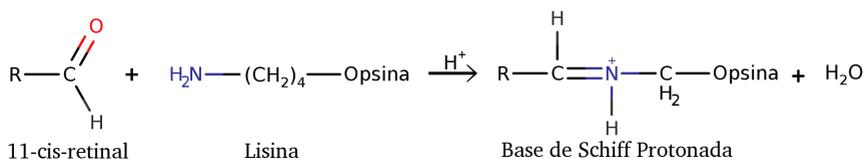


Figura 25 – Reação entre o retinal e o aminoácido lisina na presença de um H^+ formando rodopsina e água.

² Archaea é a designação de um grupo de microorganismos unicelulares, morfologicamente semelhantes às bactérias, mas distintas geneticamente e bioquimicamente.

³ Grupo funcional imina (C=N) formado entre um grupo carbonila (-CHO) e uma amina primária (-NH₂)

O retinal é derivado do betacaroteno e aparece na configuração 11-*cis*, ou de seu isômero all-*trans* nas rodopsinas [236], Figura 26. O ambiente proteico é otimizado para essa isomerização [237–239], isto é, os aminoácidos carregados, polares e aromáticos tem suas posições bem definidas na proteína e ao interagir com o cromóforo desempenham um papel na mudança dos níveis de energia eletrônico, assim como as interações de ponte de hidrogênio e os efeitos de contato estérico, que criam as interações necessárias para facilitar a isomerização, que é necessariamente induzida pela luz, uma vez que a barreira de energia para a rotação dos diedros em torno da ligação dupla $C_{11} = C_{12}$ é alta e a isomerização é possível somente no estado excitado. [234]. O ambiente eletrostático também controla a inclinação do caminho de fotoisomerização, e a acessibilidade da interseção cônica S_1/S_0 .

A isomerização da molécula de retinal na rodopsina tem um rendimento quântico de 0,67 [240], que independe da temperatura [241]. Ademais ocorre com seletividade de 100%, isto é, o isômero formado sempre será o all-*trans*-retinal [240].

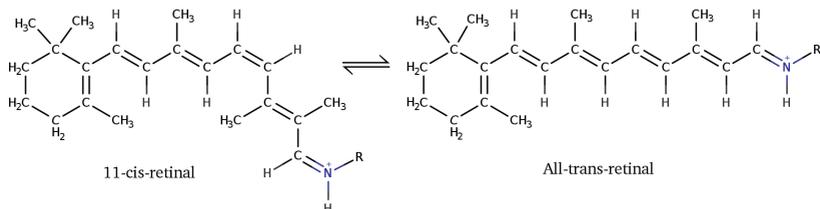


Figura 26 – Representação geométrica dos isômeros da molécula de retinal. À esquerda os diedros centrados na ligação $C_{11} = C_{12}$ na conformação *cis* à direita na conformação *trans*.

Com intuito de estudar os efeitos de relaxação do estado excitado e os mecanismos responsáveis pela fotoisomerização do cromóforo presente na rodopsina, e verificar a eficiência do método QMMM/DinEmol [52], realizamos simulações de dinâmica molecular não-adiabática na proteína, partindo de diferentes condições iniciais. Para tanto, foi necessário efetuar alguns procedimentos prévios elaborados para a preparação desse sistema.

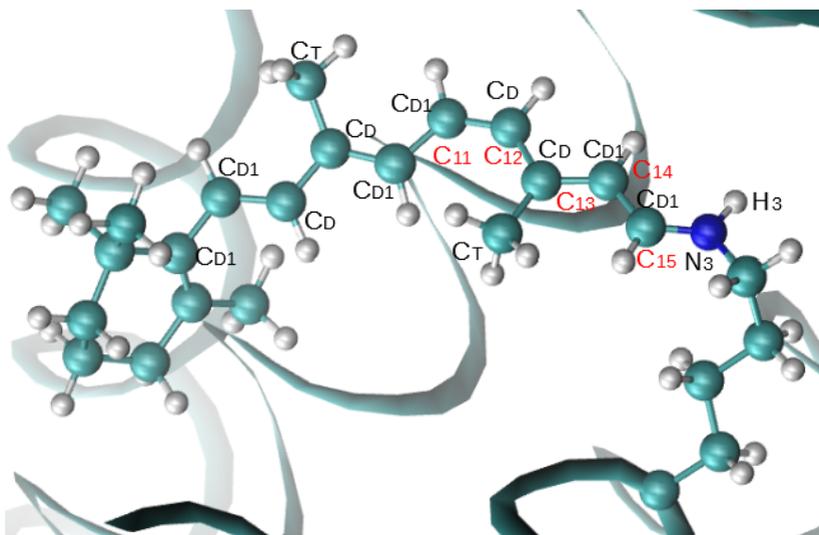


Figura 27 – Retinal base de Schiff protonada. Estão identificados os tipos atômicos da cadeia poliênica do retinal e alguns tipos atômicos importantes da lisina. Em vermelho, observamos os rótulos de alguns carbonos da cadeia poliênica do retinal citados ao longo do texto.

A topologia, as informações sobre ligações, ângulos e diedros são obtidas a partir do banco de dados do campo de força. Optamos pela utilização do CHARMM, pois esse campo de forças descreve bem a proteína rodopsina. Con-

forme a referência [242], definimos os tipos atômicos CD e $H4$ na molécula de retinal como os átomos de carbono que alternam em ligações dupla e simples, e os átomos de hidrogênio ligados a esses carbonos, respectivamente. Incluímos ainda $CD1$ como tipo atômico (semelhante ao CD). Essa inclusão foi feita para que as ligações duplas e simples entre CD - CD tenham um comprimento de 1,35 Å e 1,43 Å, respectivamente, similar ao da estrutura otimizada com o Gaussian ($B3LYP/6-31G^*$). Na Figura 27 podemos observar a molécula de retinal, com os tipos atômicos identificados.

As cargas nucleares dos átomos que compõem a proteína foram retiradas do campo de forças CHARMM. Já as cargas dos núcleos da molécula de retinal e dos átomos N3 e H3 presentes na lisina foram retiradas da referência [242]. As cargas atômicas fornecidas nessa referência foram obtidas pelo ajuste multiconfiguracional $RESP$ [243] usando potenciais eletrostáticos e estruturas otimizadas resultantes dos cálculos $HF/6-31G^*$. Na Figura 28 é possível observar a carga atômica dos átomos presentes na Lisina e no retinal, observa-se que a soma das cargas próximas à ligação resulta em +1, resultado da ligação de base de Schiff protonada (PSB) entre a molécula de retinal e a lisina.

O próximo passo foi obter os parâmetros THE, utilizados na teoria de Hückel estendida, $H_{\alpha\alpha}$, $K_{\alpha\beta}$, e o parâmetro ξ que caracteriza a parte radial do orbital de Slater. Quando bem parametrizados, descrevem a geometria correta dos orbitais moleculares do retinal e garantem um valor de diferença de energia entre os orbitais ligantes e não ligantes, muito próximo ao de referência. Isso é importante uma vez que o buraco e elétron estarão localizados nesses orbitais no início da simulação quântica.

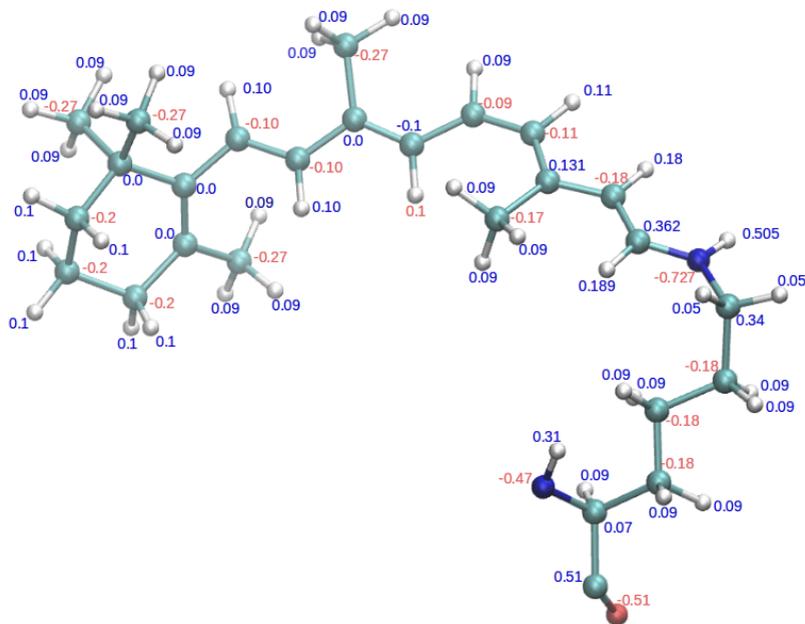


Figura 28 – Cargas atômicas pontuais e fixas do cromóforo retinal e do aminoácido lisina. As cargas em torno da ligação de Schiff protonada somam +1.

Foi utilizado um fragmento da proteína, composto pelo retinal e três aminoácidos subsequentes, para realizar a otimização dos parâmetros EHT, a ligação existente entre esse fragmento e o restante da cadeia foi substituída por ligações com átomos fantasma. Fizemos isso pois desejamos localizar o elétron e o buraco nos orbitais equivalentes ao HOMO e LUMO da molécula de retinal, e dessa forma conseguimos que os parâmetros obtidos representem os orbitais de fronteira da melhor maneira possível.

No Apêndice G podemos observar os valores obtidos para os parâmetros THE para a molécula de rodopsina. Na Figura 29 vemos os orbitais equivalentes ao HOMO e LUMO

da molécula de retinal e a diferença de energia entre eles gerados pelo Dinemol usando os parâmetros THE listados.

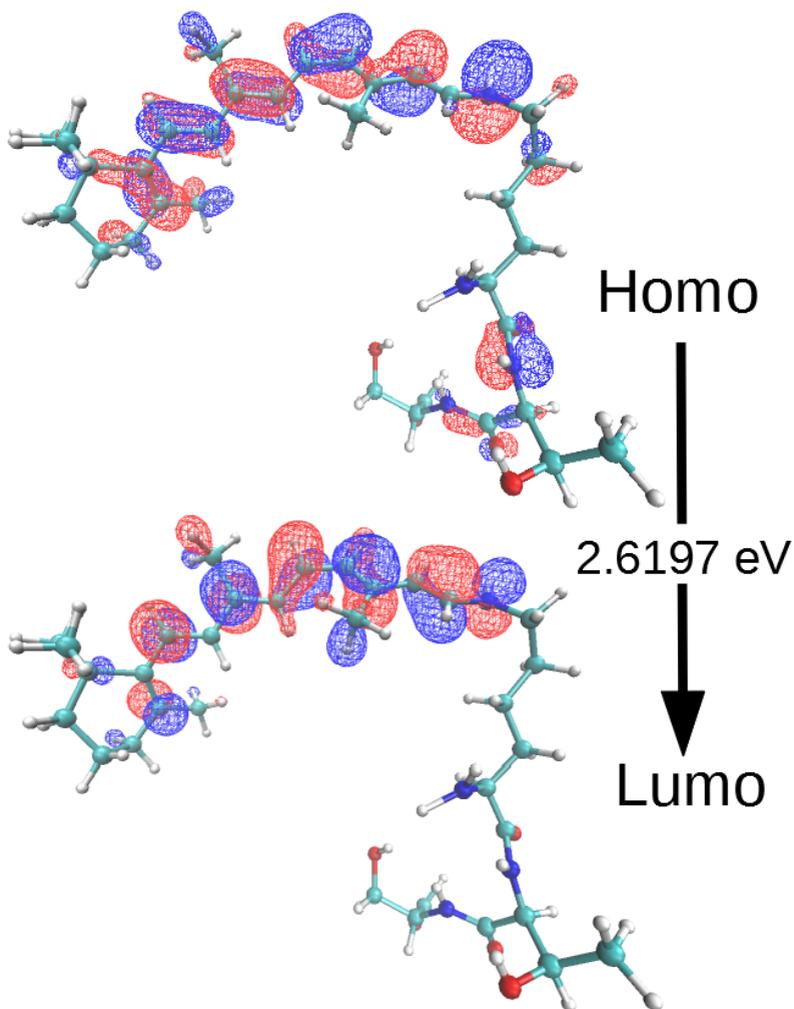


Figura 29 – Orbitais moleculares correspondentes ao HOMO e LUMO da molécula de retinal.

Nas simulações realizadas com o Dinemol, apenas a cadeia principal, formada pela molécula de retinal e pelos ami-

noácidos lisina, treonina e serina, foi tratada pelo formalismo quântico/clássico não-adiabática. No restante do sistema, a cadeia secundária formada pelos aminoácidos ligados entre si, foi tratado como puramente clássica. A cadeia de moléculas principal interage com a secundária apenas através das forças de Lennard-Jones, Van der Waals e Coulomb. Os parâmetros de interação são fornecidos pelo campo de forças.

O sistema foi então colocado no estado excitado por uma excitação vertical, com o pacote de ondas do elétron e do buraco localizados, respectivamente, nos orbitais correspondentes ao LUMO e HOMO da molécula de retinal. O passo de tempo utilizado nas simulações foi de 0,005 fs. Realizamos simulações com diversas condições iniciais diferentes, entretanto em nenhum deles a geometria da cadeia do retinal alterou-se o suficiente para que pudéssemos observar algum efeito não-adiabático. Nas Figuras 30 e 31 observamos algumas características da dinâmica para uma das trajetórias⁴.

Estudos relatam que os primeiros eventos da fotoisomerização da molécula de retinal, quando vinculada à proteína, começam em torno de 80-100 fs [170, 244], e terminam dentro de 200 fs com a formação de um dos isômeros já no estado fundamental [245–247]. A fotoisomerização ultrarrápida em rodopsinas presentes nos bovinos também foi confirmada por outras técnicas experimentais [248, 249]. Yabushita et al. através de espectroscopia de femtossegundo confirmou que a primeira mudança estrutural a acontecer após fotoexcitação da rodopsina é uma deformação na região próxima à ligação C=N da base de Schiff protonada. A tensão, que tal deformação provoca, se propaga para a ligação $C_{11} = C_{12}$ dentro de algumas centenas de femtossegundos. [244] Assim sendo, na escala de tempo inicial o modo de alongamento C=N é mais

⁴ A mesma cujos orbitais e diferença de energia estão representados na Figura 29

distinto do que o modo de alongamento da ligação $C_{11} = C_{12}$.

Outras simulações de química quântica, com dinâmica de torção forçada e utilizando o método QM/MM tradicional (não DinEmol), demonstraram que após a fotoexcitação a molécula de retinal relaxa através de duas coordenadas de reação. Primeiro, o comprimento das ligações entre os carbonos que formam a cadeia etilênica alteram-se. Após isso a coordenada de torção dos diedros que tem a ligação $C_{11} = C_{12}$ como eixo central torce-os a um ângulo de 90° . A ação conjunta dessas duas coordenadas conduz a dinâmica à interseção cônica e ocorre o decaimento no estado fundamental para um dos isômeros. [250–252]

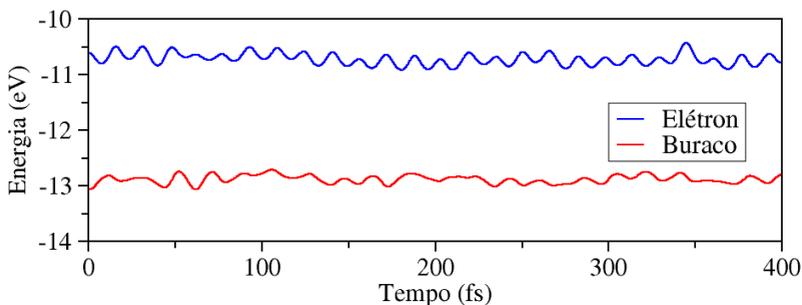


Figura 30 – Dinâmica do pacote de onda eletrônico (azul) e do buraco (vermelho) em função do tempo. A intensidade de cores é fornecida em termos de $|C(E_\phi(t), t)|^2$.

Na Figura 30, observamos a dinâmica dos pacotes de onda eletrônico, em azul, e do buraco, em vermelho. Em nenhum momento a energia dos pacotes de onda se aproximam, característica típica da região de cruzamento de níveis. Tal comportamento confirma que a molécula de retinal permanece excitada durante todo intervalo de 400 fs. Além disso,

o alongamento da ligação C=N citado por Yabushita et al. como a primeira mudança que ocorre na estrutura após fotoexcitação [244] não foi observada durante as nossas simulações de dinâmica molecular não-adiabáticas.

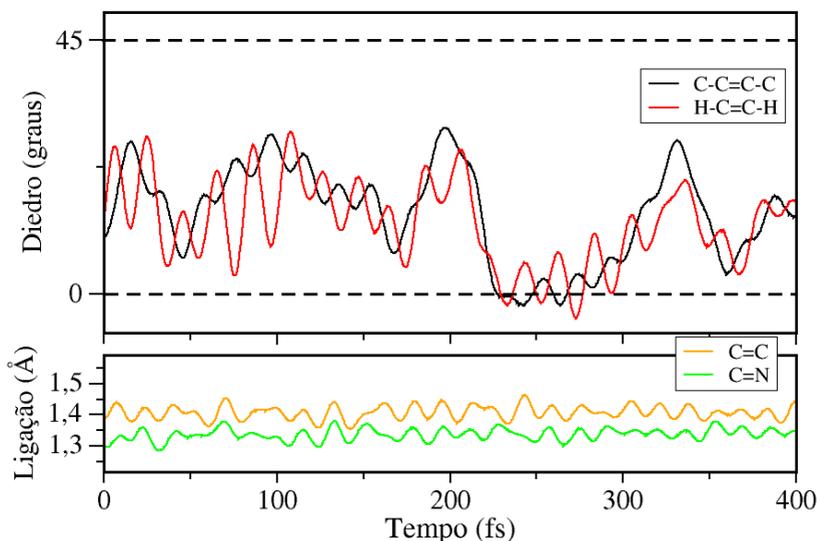


Figura 31 – Dinâmica de rotação dos diedros $CCCC$ (preto) e $HCCH$ (vermelho) como função do tempo, o eixo central, de ambos os diedros, é formado pela ligação $C_{11} = C_{12}$. Variação do comprimento das ligações $C_{11} = C_{12}$, em laranja, e $C_{15} = N_3$. Os átomos correspondentes aos rótulos citados estão identificados na Figura 27.

No quadro inferior da Figura 31 observamos o modo de alongamento das ligações N=C e C=C em função do tempo. É possível constatar que para C=C também não houve alterações significativas no comprimento de ligação. Sem que ocorresse nenhum dos eventos apontados na literatura como necessários para conduzir a molécula em direção a interse-

ção cônica, a torção dos diedros centrados em $C_{11} = C_{12}$ não chegam próximos ao valor de 90° , condição necessária para o decaimento e isomerização. As dinâmicas de rotação dos diedros *CCCC* e *HCCH* como função do tempo estão apresentadas no quadro superior da Figura 31.

Embora não tenha sido possível utilizar o método DinEmol para estudar a isomerização do retinal, várias foram as melhorias que esse estudo proporcionou. Foram realizadas atualizações nas rotinas de leitura dos arquivos de entrada no código DinEmol, possibilitando a leitura de arquivos no formato NAMD. Trata-se de um formato distinto do que costumamos utilizar, mas muito útil na modelagem de proteínas e outros sistemas biológicos formados por vários átomos em ambientes realistas devido a grande demanda de estruturas disponíveis nos bancos de dados. Possibilitou conhecer melhor o formato do arquivo de posições e a seriedade de sua organização para leitura e armazenagem de dados, destacando em particular a importância da numeração correta dos resíduos. Não numerá-los de maneira adequada implica na não conservação de energia quântica/clássica durante a dinâmica não-adiabática. Implementamos também ao código o campo de força CHARMM.

Nos módulos que compõem o *Manipulate*, código à parte desenvolvido para auxiliar no tratamento de dados dos arquivos de entrada e saída do DinEmol, adicionamos rotinas que possibilitam rearranjar os arquivos de posição, ordenando-os de acordo com o banco de dados do Gromacs. Isso é necessário para trabalhar com o campo de forças OPLS e arquivos de entrada no formato do Gromacs. A melhoria surgiu das tentativas de estudar a rodopsina criando nossos próprios arquivos de entrada.

A ausência do decaimento e da isomerização da molé-

cula de retinal demonstram a limitação do método QMMM/Dinemol para descrever sistemas onde o ambiente exerce forte influência sobre a dinâmica quântica de excitações eletrônicas. Nosso modelo limita a interação da excitação com o ambiente, que ocorre apenas indiretamente através da dinâmica nuclear. Marius Wanko et al afirmam que ao tratar apenas a molécula de retinal via formalismo quântico e o restante da proteína de maneira clássica negligenciam-se os efeitos da transferência de carga, polarização do meio proteico e interação de dispersão, [253] e tais efeitos auxiliam na isomerização do cromóforo. Além disso, a representação de carga atômica como ponto fixo é bastante simples. Para estudar a dinâmica de isomerização do cromóforo, covalentemente ligado a proteína, um modelo mais rigoroso se faz necessário, uma vez que as interações do retinal com os aminoácidos carregados da proteína afetam o estado eletrônico da molécula de retinal. [234]

4.6 Dinâmica molecular não-adiabática do vermelho de parametila isolado e ligado a superfície de TiO_2

O método QMMM/DinEmol foi usado para estudar a dinâmica não-adiabática no estado excitado, incluindo efeitos de transferência de carga de longo alcance, da molécula de vermelho de parametila em fase gasosa e sensibilizando a superfície (101) anatase do TiO_2 , onde forma um complexo de transferência de carga heterogêneo, CT-1. Com isso, demonstramos que a dinâmica do vermelho de parametila é fundamentalmente diferente quando a molécula encontra-se isolada ou ligado a superfície de TiO_2 , devido à transferência

eletrônica de carga [182].

Se a transferência de carga acontece primeiro, os movimentos combinados que levam a isomerização fotoinduzida não ocorrem e o relaxamento intramolecular se dá principalmente por meio de excitações vibracionais. Para corroborar essa afirmação, outras duas estruturas semicondutoras de azobenzeno/ π -*ponte*/ TiO_2 , projetadas para apresentar diferentes taxas de transferência eletrônica interfaciais, tiveram suas dinâmicas estudadas pelo método QMMM/DinEmol. [183]

Temos como objetivo esclarecer a real influência da dinâmica eletrônica no mecanismo de fotoisomerização dos azocompostos acoplados ao ambiente.

4.6.1 Dinâmica não-adiabática do vermelho de parametila isolado

A dinâmica não-adiabática fotoinduzida da molécula vermelho de parametila, representada na Figura 32, nunca foi investigada diretamente por métodos de simulações de dinâmica quântica não-adiabática. Seu estudo se mostra interessante por se tratar de uma molécula fotocromica cujo grupo carboxila, existente em uma das extremidades, funciona como uma eficiente âncora que possibilita ligá-la a várias estruturas e superfícies moleculares.

Foram realizados estudos experimentais com moléculas derivadas do azobenzeno [254–257], que apontam as semelhanças da foto-isomerização *trans* \rightarrow *cis* dessas moléculas com a do azobenzeno, relatando que o relaxamento inicial leva algumas centenas de femtossegundos e a isomerização fotoinduzida é detectada em menos de um picossegundo. Essa afirmação também é comprovada quando aplicamos o mé-

todo QMMM/DinEmol para molécula de azobenzeno (Seção 4.2.2). Esses estudos afirmam existir uma forte influência do solvente na dinâmica de isomerização para moléculas derivadas do azobenzeno. O mecanismo de fotoisomerização desses sistemas permanece um tema ainda aberto e em debate. [254–257]

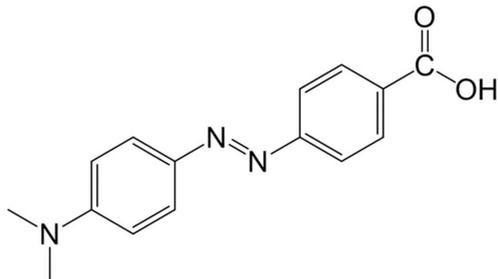


Figura 32 – Estrutura química da molécula vermelho de parametila.

Antes de realizamos a dinâmica não-adiabática excitada, a geometria do vermelho de parametila foi otimizada por cálculos semi-empíricos a partir dos parâmetros do campo de força OPLS. Os mesmo tipos atômicos e valores das constantes que utilizamos para descrever os parâmetros clássicos da molécula de azobenzeno na seção 4.2 foram utilizados aqui, adicionamos ainda, os tipos atômicos *C*, *O₃*, *OH*, *HO* para representar o grupo carboxila em uma das extremidades e os tipos atômicos *NT*, *CT*, *HC* para a dimetilamina da extremidade oposta.

Comparando a estrutura obtida pelo DineMol com a estrutura otimizada via DFT, com o programa Gaussian 09, funcional de troca-correlação B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d), o máximo desvio foi de 0,04 Å para o comprimento de ligação e de 5 graus para o valor de ângulo. Essa compa-

ração comprovou que os parâmetros clássicos utilizados no campo de forças OPLS descrevem corretamente a estrutura geométrica da molécula.

Tabela 6 – Diferenças de energias dos orbitais de fronteira em eV, calculados com DFT (B3LYP/6-31G(d)) e Hückel estendido parametrizado para a molécula vermelho de parametila na geometria otimizada obtida com Gaussian-03.

Orbitais de Fronteira	DFT	DinEmol (THE)
LUMO - HOMO	3,14	2,97
HOMO - [HOMO-1]	0,81	0,67
LUMO - [HOMO-1]	3,78	3,63
[LUMO+1] - LUMO	1,70	1,81

A molécula vermelho de parametila, diferente do azobenzeno, tem $S_1(\pi, \pi^*)$ como excitação óptica de menor energia, entretanto as excitações $S_1(\pi, \pi^*)$ e $S_2(n, \pi^*)$ possuem energias com valores bem próximos. [258–260] Realizamos uma detalhada comparação, disponível na Tabela 6 e na Figura 33. Ela mostra a boa concordância entre cálculos de estrutura eletrônica realizados via DFT, com o funcional de troca-correlação B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d), e o método Hückel estendido (THE) parametrizado e que os valores obtidos estão de acordo com resultados ab initio disponíveis na literatura. [258, 259] Os parâmetros do vermelho de parametila utilizados na THE estão descritos no apêndice G.

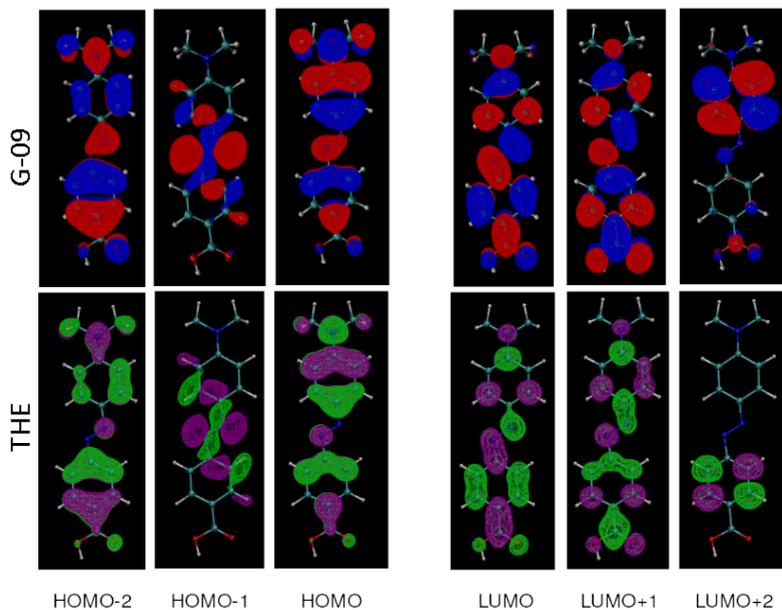


Figura 33 – Na linha superior temos orbitais moleculares de fronteira obtidos com Gaussian-09 (B3LYP/6-31G(d)). Na linha de baixo temos os orbitais moleculares de fronteira calculados com o método semi-empírico de Hückel estendido. A molécula está na geometria otimizada obtida com Gaussian-09.

O vermelho de parametila foi termalizado, utilizando inicialmente Berendsen por 100 ps e posteriormente Nosé-Hoover por mais 100 ps. As posições e velocidades atômicas retiradas da termalização de Nosé-Hoover são utilizados para iniciar as simulações não-adiabática no estado excitado. Para todas as simulações realizadas, o sistema foi preparado de acordo com uma excitação de Franck-Condon $S_2(n, \pi^*)$ na geometria *trans* obtida a partir do estado fundamental termalizado.

Na Figura 34 nos gráficos de *a* até *i* analisamos o relaxamento S_2/S_0 do par elétron-buraco através de 9 simulações com condições iniciais diferentes, e a média dessas curvas no gráfico *j*. Em um tempo de simulação menor que 50 fs, a energia quântica ($E_{QM} = E_{el} - E_{hl}$) decai (em todas as simulações) por conversão interna de $S_2(n, \pi^*)$, cuja energia é de 4,0 eV, para uma mistura dos estados $S_2(n, \pi^*)/S_1(\pi, \pi^*)$, com energia próxima a 2,5 eV.

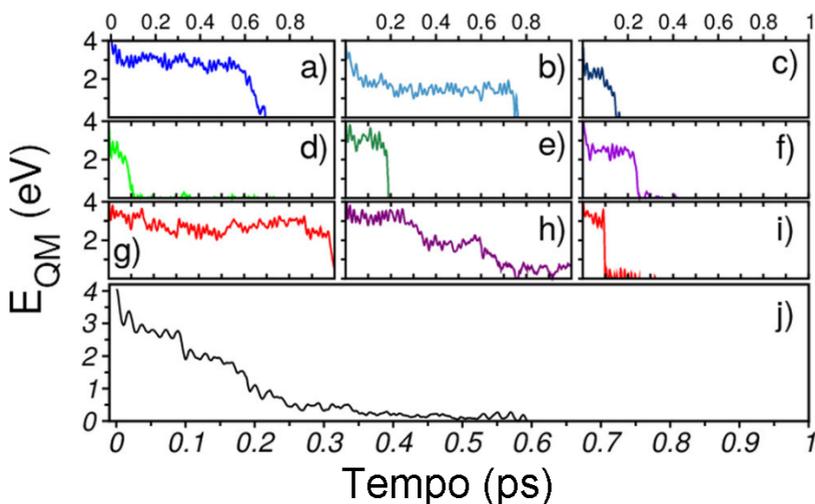


Figura 34 – (a)-(i) Energia de excitação do par elétron-buraco ($E_{QM} = E_{el} - E_{hl}$) como uma função do tempo para várias trajetórias não-adiabática como resultado da excitação de Franck-Condon $S_2(n, \pi^*)$. (j) representa a média de todos os resultados individuais. Apenas valores positivos de E_{QM} são relevantes para a dinâmica molecular do estado excitado.

O sistema permanece no estado excitado S_1 , por mais 150 fs, em média, conforme observado no quadro *j* da Figura

34 (entretanto, esse tempo varia para as 9 simulações realizadas), logo após ele decai em direção à interseção cônica, onde alcança a superfície de energia potencial S_0 em um tempo de aproximadamente 500 fs. Durante o restante da simulação, o sistema relaxa seu excesso de energia e tende ao mínimo da superfície S_0 .

Realizamos um total de 11 simulações não-adiabáticas, apesar da maioria das trajetórias se aproximar da interseção cônica, apenas alguns sofrem isomerização *trans*→*cis*. A maior parte das trajetórias relaxa para o estado fundamental mantendo a configuração *trans*. Estimamos que 2 de 10 trajetórias isomerizam suas geometrias.

Investigamos também a dinâmica estrutural do vermelho de parametila durante as simulações de dinâmica molecular não-adiabática. Na Figura 35 temos o diedro $CNNC$ em função do tempo para quatro trajetórias distintas. A interseção cônica, indicada por círculos na figura, é atingida quando o diedro está em torno do ângulo de torção de 90° , a inserção superior na Figura 35 mostra uma típica conformação da molécula de vermelho de parametila para esse valor de ângulo de torção.

As simulações indicam que a conformação *trans* é mais estável do que a *cis*. As trajetórias que passam através da interseção cônica para a configuração *trans* mantêm-se nessa configuração. Aqueles que isomerizam para *cis* tendem a transformar-se de volta para *trans*, podemos observar esse comportamento na curva preta da Figura 35, após 1, 2 ps de simulação.

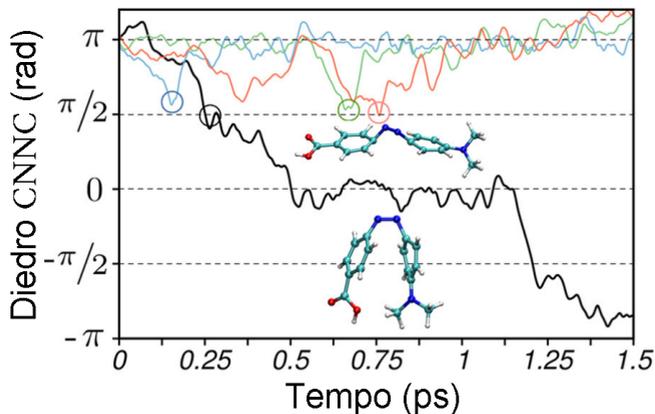


Figura 35 – Torção do diedro CNNC resultante das simulações dinâmicas moleculares não-adiabáticas no estado excitado $S_2(n, \pi^*)$ do vermelho de parametila, a partir da conformação *trans*. As trajetórias mostradas em azul, laranja e verde alcançam a interseção cônica (indicada por círculos), mas não isomerizam. A trajetória mostrada em preto sofre a isomerização *trans* → *cis*. Inseridos no gráfico temos uma típica conformação do vermelho de parametila observada na interseção cônica e a conformação *cis* da mesma molécula.

Considerando os gráficos disponíveis nas Figuras 36 e 37 podemos realizar uma análise das dinâmicas de fotoisomerização. A partir do diedro $CNNC$, mostrado no primeiro quadro, observamos que a molécula é estável na conformação *trans* durante a dinâmica clássica de termalização ($\Delta t < 0$). Quando excitada para $S_2(n, \pi^*)$, durante a relaxação ela atinge a interseção cônica onde $\phi_{CNNC} = \pi/2$ rad.

Nas Figuras 36 e 37 temos descritos a dinâmica dos parâmetros de geometria mais relevantes para o processo da isomerização fotoinduzida em função do tempo de *delay* Δt , onde $\Delta t < 0$ corresponde à dinâmica clássica de termalização

e $\Delta t \geq 0$ descreve a dinâmica fotoinduzida não-adiabática. Os dados apresentados na Figura 36 correspondem a trajetória $trans \rightarrow cis \rightarrow trans$ representada na curva preta da Figura 35. Esses dados também estão associados à energia de excitação do par elétron-buraco demonstrada no quadro *f* da Figura 34. Enquanto os parâmetros representados na Figura 37 estão associados à energia de excitação demonstrada no quadro *g* da Figura 34.

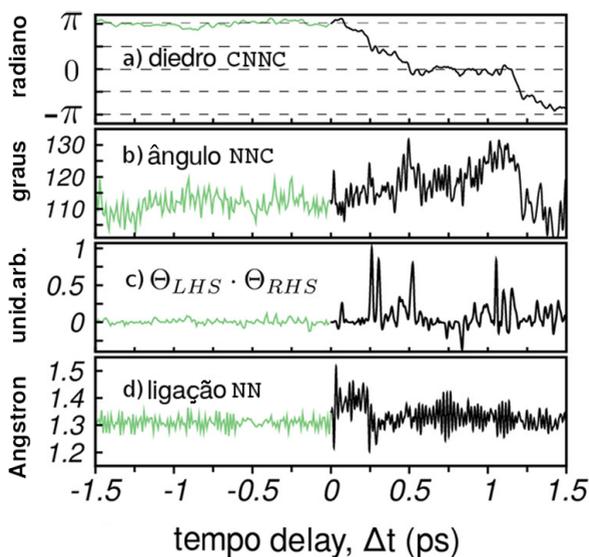


Figura 36 – a) Ângulo diedro $CNNC$ em função do tempo para a isomerização fotoinduzida $S_2(n, \pi^*)$. $\Delta t < 0$ corresponde a dinâmica molecular clássica de termalização (verde), e $\Delta t \geq 0$ descreve a dinâmica não-adiabática fotoinduzida (preto). b) Ângulo NNC. c) Produto de correlação instantânea dos diedros impróprios de CNCC, Θ_{LHS} e Θ_{RHS} . d) Comprimento da ligação NN. Dados associados ao quadro *f* da Figura 34.

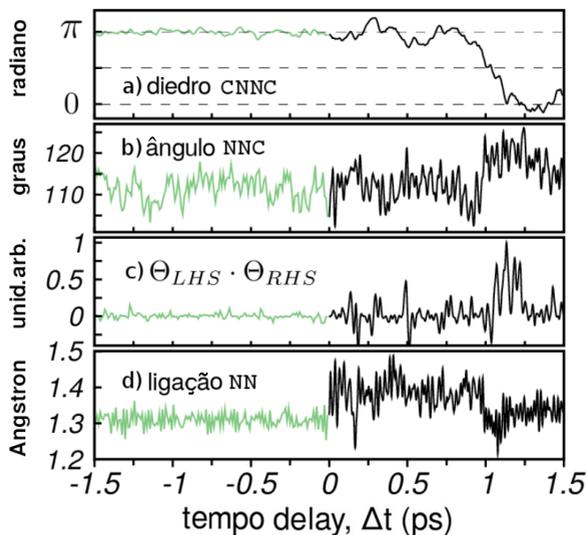


Figura 37 – a) Diedral $CNNC$ em função do tempo para a isomerização fotoinduzida $S_2(n, \pi^*)$. $\Delta t < 0$ corresponde a dinâmica molecular clássica de termalização (verde), e $\Delta t \geq 0$ descreve a dinâmica não-adiabática fotoinduzida (preto). b) Ângulo NNC . c) Produto de correlação instantânea dos diedros impróprios do $CNCC$, Θ_{LHS} e Θ_{RHS} . d) Comprimento da ligação NN . Dados associados ao quadro g da Figura 34.

A variação do diedro $CNNC$ não fornece uma evidência distinta do mecanismo molecular que desencadeia o processo de isomerização e o ângulo NNC , mostrado no quadro b das Figuras 36 e 37, varia pouco durante a isomerização. A partir da análise da variação do ângulo, para a excitação $S_2(n, \phi^*)$, descartamos o mecanismo de inversão como responsável pela isomerização, uma vez que esse mecanismo tem uma grande variação deste grau de liberdade como a principal reação coordenada.

No quadro c das Figuras 36 e 37, identificamos produto de correlação instantânea do diedro impróprio à esquerda e à direita (LHS e RHS), Θ_{CNCC} . Tal parâmetro representa o movimento que desencadeia o processo de isomerização, o mecanismo é representado na Figura 38. Este movimento combinado apresenta picos agudos apenas na interseção cônica. É importante que o movimento ocorra simultaneamente em ambos anéis e na mesma direção, de modo a dar origem à interseção cônica.

O comportamento do comprimento da ligação NN é mostrado nas Figuras 36 e 37. Imediatamente após a excitação $S_2(n, \pi^*)$, o comprimento de ligação NN aumenta do valor médio da dinâmica no estado fundamental (em torno de 1,3 Å) para aproximadamente 1,4 Å e retorna ao valor original quando a molécula relaxa para o estado fundamental e isomeriza.

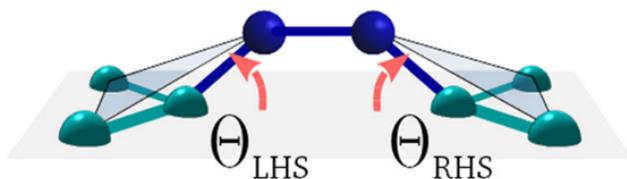


Figura 38 – Diedros impróprios do CNCC à esquerda e à direita (LHS e RHS), definidos como o ângulo entre os planos CCC e NCC. O modelo apresenta parte dos anéis fenílicos e a ligação NN.

Outra maneira de visualizar o mecanismo de isomerização é considerando as forças adiabáticas dos orbitais moleculares, observadas na parte superior da Figura 39, e as forças motrizes adiabática do estado excitado definidas por:

$$\mathbf{F}(n, \pi^*) = -\nabla_R[\langle \phi_{\pi^*} | \hat{H} | \phi_{\pi^*} \rangle - \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_n \rangle] \quad (4.1)$$

e

$$\mathbf{F}(\pi, \pi^*) = -\nabla_R[\langle \phi_{\pi^*} | \hat{H} | \phi_{\pi^*} \rangle - \langle \phi_{\pi} | \hat{H} | \phi_{\pi} \rangle]; \quad (4.2)$$

e demonstradas na parte inferior da Figura 39.

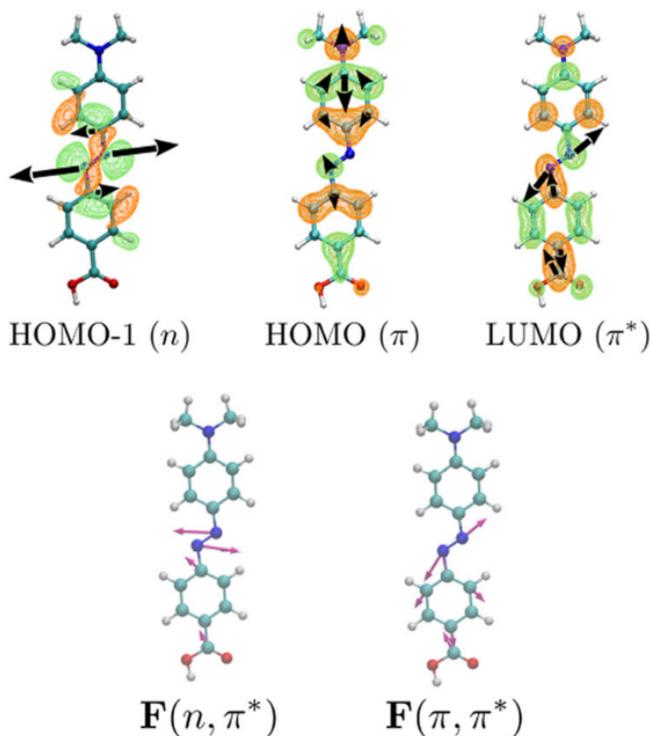


Figura 39 – Representação da superfície dos orbitais moleculares de fronteira HOMO-1, HOMO e LUMO para a geometria otimizada do vermelho de parametila, mostrados com as respectivas forças adiabática dos orbitais moleculares (setas pretas desenhadas em escala). Forças motriz adiabática do estado excitado produzidas pela excitação $S_2(n, \pi^*)$ e $S_1(\pi, \pi^2)$.

Devido à excitação $S_2(n, \pi^*)$, as forças $F(n, \pi^*)$, representadas por setas rosa, produzem um torque na ligação entre os átomos de nitrogênio que retira o diedro CNNC do plano em um movimento como um pedal. Esse movimento combinado conduz a molécula de vermelho de parametila para a interseção cônica de onde pode ocorrer a isomerização durante o relaxamento para o estado fundamental.

4.6.2 Dinâmica não-adiabática do vermelho de parametila ligado a superfície de TiO_2

Os compostos à base de azobenzeno (chamados azocompostos) são estruturas moleculares fotoreativas bastante versáteis, por isso, atraíram atenção devido à sua relevância para a ciência fundamental [261–264] e aplicações tecnológicas. [10, 265, 266] Recentemente, azocompostos foram estudados como cromóforos para células solares sensibilizadas por corante. [258, 260, 267, 268] No entanto, não houve nenhum estudo da dinâmica molecular não-adiabática do estado excitado desse corante adsorvido em superfícies semicondutoras. [182]

Consideramos um sistema modelo composto por um corante vermelho de parametila aderido à superfície anatase (101) do semicondutor TiO_2 . Uma superfície anatase (101) de tamanho $20,46 \text{ \AA} \times 15,12 \text{ \AA}$ foi construída, com espessura 13 \AA . Condições periódicas de contorno foram aplicadas a essa superfície. Todos os núcleos que compõem o corante vermelho de parametila mais 30 dos núcleos próximos ao local de ancoragem no aglomerado de TiO_2 são livres para evoluir conforme o campo de forças da mecânica molecular. O restante dos núcleos da superfície de TiO_2 são mantidos fixos tanto durante a dinâmica clássica quanto durante a dinâ-

mica não-adiabática. Já para parte eletrônica, todos os 419 átomos que compõem o sistema (livres e fixos) são tratados pelo formalismo quântico. O sistema modelo é ilustrado na Figura 40.

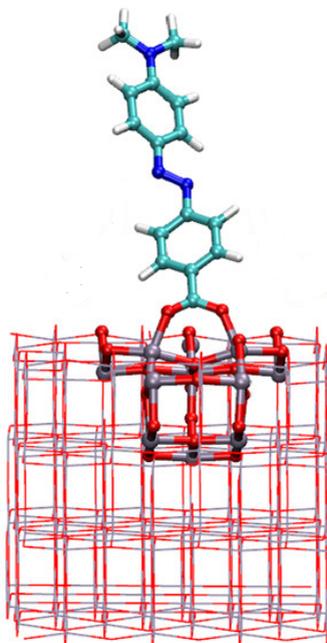


Figura 40 – Sistema modelo CT-1 composto por um corante vermelho de parametila aderido à superfície anatase (101) do semicondutor TiO_2 . Os núcleos representados em negrito estão livres se mover, enquanto as linhas representam os núcleos fixos.

Antes de realizarmos as simulações de dinâmica molecular não adiabática de estado excitado, o sistema no estado fundamental foi termalizado em contato com o termostato Nosé-Hoover a 300 K por 100 ps, com um passo de tempo equivalente a $dt = 0,1 \text{ fs}$. Utilizamos um raio de corte equivalente a 50 \AA para interações eletrostáticas. Após a termali-

zação, utilizando como condição inicial as posições e velocidades atômicas obtidas ao final da dinâmica clássica, o sistema fotoexcitado foi preparado colocando o buraco e o elétron nos orbitais moleculares LUMO e HOMO (ou HOMO-1) da molécula de vermelho de parametila, respectivamente. Durante as simulações de dinâmica não-adiabática o tempo passo utilizado foi de $dt = 0,02 \text{ fs}$, e energia total (quântica + clássica) diminui $0,058 \text{ eV}$ no intervalo de um picossegundo, para o sistema formado pelos 419 átomos.

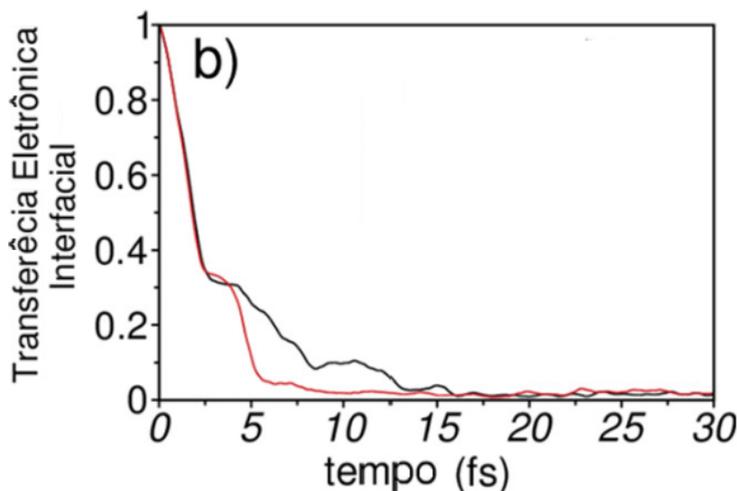


Figura 41 – Probabilidade de sobrevivência de elétrons no estado excitado em função do tempo para excitações $S_2(n, \pi^*)$, demonstrada em preta e $S_1(\pi, \pi^*)$ em vermelho, da molécula vermelho de parametila.

A molécula de vermelho de parametila é adsorvida na superfície anatase (101) do semicondutor TiO_2 através de uma ponte bidentada, gerada através da retirada de elétrons do grupo carboxila. A geometria bidentada de ponte de carbo-

xilato é considerada um modo de adsorção que proporciona uma estabilidade estrutural e forte acoplamento eletrônico entre o corante e o substrato. [182] Os orbitais HOMO ou o HOMO-1 concentram-se longe da ligação com o TiO_2 e não são afetados por tal. No entanto, o LUMO do vermelho de parametila possui um forte acoplamento eletrônico com a superfície do TiO_2 , o que resulta na transferência interfaciais ultra-rápida de elétrons do estado excitado do vermelho de parametila para a superfície do semicondutor TiO_2 . Na Figura 41 observamos a transferência interfacial do elétron em função do tempo com uma constante de tempo de injeção $\tau \approx 5fs$. As curvas preta e vermelha correspondem, respectivamente, às excitações $S_2(n, \pi^*)$ e $S_1(\pi, \pi^*)$ da molécula vermelho de parametila.

A transferência eletrônica para o TiO_2 ocorre muito mais rápido que o tempo para o vermelho de parametila fotoisomerizar. Assim, esperamos um relaxamento diferente do observado na seção 4.6.1. Na Figura 42 temos descritos a dinâmica do diedro CNNC e da ligação NN em função do tempo para excitações $S_1(\pi, \pi^*)$ e $S_2(n, \phi^*)$ do vermelho de parametila. Ao transferir o elétron para o semicondutor o corante oxida e não se aproxima da interseção cônica em nenhum momento durante os 1,5 ps de simulação. O diedro CNNC permaneceu rígido em torno de 180° tanto para a dinâmica molecular clássica quanto para a não-adiabática, para ambas as excitações, como observado nos quadros a e c da Figura 42. É possível observar que logo após a excitação eletrônica ocorre uma forte excitação de vibração da ligação NN, mostrada nos quadros b e d da Figura 42. A ultra-rápida oxidação de vermelho de parametila dificulta a ocorrência do par de forças motrizes $F(n, \pi^*)$ que produz o torque na ligação NN, suprimindo a fotisomerização da molécula.

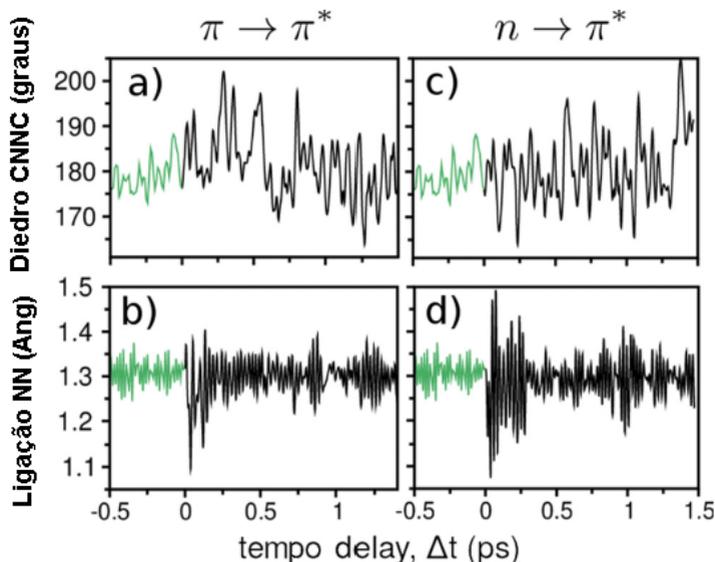


Figura 42 – Na primeira: relaxamento do corante após excitação S_1 (π, π^*): (a) Diedro CNNC e (b) comprimento de ligação NN. Segunda coluna, relaxamento do corante após excitação S_2 (n, ϕ^*). Sendo $\Delta t < 0$ corresponde à dinâmica clássica de termalização (verde), e $\Delta t \geq 0$ corresponde à dinâmica molecular não adiabática de estado excitado (preto).

Consta-se que a dinâmica estrutural fotoexcitada do vermelho de parametila difere fundamentalmente se o composto está isolado ou forma um complexo de transferência de carga com a superfície do semiconductor TiO_2 , uma vez que a transferência eletrônica ultra-rápida, que ocorre quando o vermelho de parametila esta adsorvido a superfície de TiO_2 , inibindo os mecanismos combinados que conduzem a isomerização fotoinduzida.

De modo a comprovar a influência da transferência ele-

trônica na inibição da isomerização fotoinduzida do corante, estudamos outros dois modelos semicondutores com estrutura azobenzeno/*ponte- π* / TiO_2 , apresentadas na Figura 43, como CT-2 e CT-3. Estas estruturas foram projetadas para apresentar diferentes taxas de transferência eletrônica interfaciais.

O sistema modelo CT-2 contém uma ponte conjugada π de bifenil e o sistema 3 apresenta uma ponte de 2,6,2',6'-tetrametil-bifenil. Venkataraman e colaboradores, [269] mediram a condutância elétrica de vários modelos de pontes moleculares entre os eletrodos de ouro usando um microscópio de tunelamento. A partir disso constataram que a condutância elétrica da ponte diminui com o ângulo de torção dos anéis aromáticos. De acordo com o trabalho de Venkataraman, a condutância elétrica medida ao longo da ponte utilizada no sistema CT-2 foi de $1,1 \times 10^{-3} G_0$ enquanto para a ponte do sistema CT-3 a medida foi de 14,5 vezes menor⁵. Tais pontes foram escolhidas para compor os sistemas modelos devido às suas diferentes condutâncias elétricas, muito embora suas estruturas moleculares sejam semelhantes.

Os tipos atômicos e parâmetros clássicos utilizados para descrever os núcleos das moléculas 2 e 3 foram os mesmos utilizados na molécula de vermelho de parametila e para as pontes π utilizamos os tipos atômicos *CB*, *HA* nos anéis de fenil e *CT*, *HC* nos radicais metil da molécula 3. Utilizamos os métodos de teoria de densidade funcional (DFT) e mecânica molecular (MM) para otimizar a geometria das moléculas 2 e 3 isoladas, de modo a determinar os ângulos de torção ϕ_1 e ϕ_2 entre os anéis aromáticos da ponte, destacados na Figura 43.

⁵ $G_0 = 2e^2/h$ é a de condutância elétrica quântica, e é a carga do elétron e h é a constante de Planck

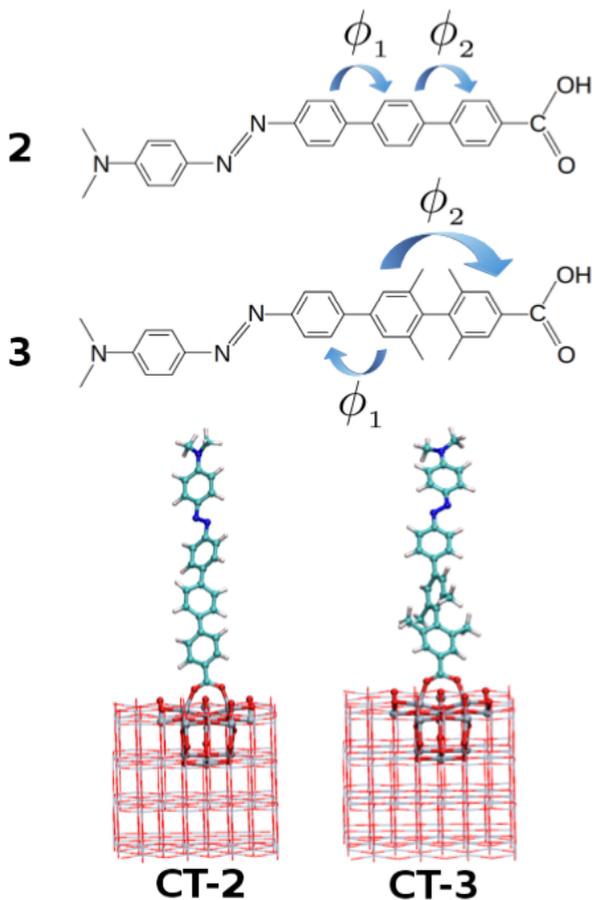


Figura 43 – Estrutura química dos azocompostos: 2) molécula vermelho de parametila com um bifenil como pontes π , 3) molécula vermelho de parametila com um 2,6,2',6'-tetrametil-bifenil com pontes π . ϕ_1 e ϕ_2 designam ângulos de torção entre os anéis aromáticos. Sistemas modelos de transferência de carga CT-2 e CT-3 formados pelos azocompostos 2, 3 adsorvidos na superfície (101) da anatase do TiO_2 .

Com DFT, usando o funcional de correlação de troca

B3LYP e o conjunto de bases 6-31G (d), os ângulos otimizados obtidos foram $\phi_1 = \phi_2 = 35^\circ$ para o sistema 2 e $\phi_1 = 36,7^\circ$ e $\phi_2 = 90,4^\circ$ para o sistema 3. Com o método MM obtemos $\phi_1 = 32,3^\circ$ e $\phi_2 = 32,7^\circ$ para o sistema 2 e $\phi_1 = 33,5^\circ$ e $\phi_2 = 90,1^\circ$ para o sistema 3. Esses resultados concordam com os cálculos realizados em outras referências. [269]

Foram então criados os sistemas modelos de transferência de carga CT-2 e CT-3 mostrados na Figura 43. Para isso as moléculas 2 e 3 foram adsorvidas pelo grupo carboxila, em uma geometria da ponte bidentada, a uma anatase TiO_2 de área $20,46 \text{ \AA} \times 15,12 \text{ \AA}$ e espessura de aproximadamente 13 \AA que é usada para simular o substrato semiconductor. De maneira similar ao realizado para o sistema CT-1, todos os núcleos que compreendem as moléculas 2 e 3 e 30 núcleos, próximos ao local de ancoragem no aglomerado de TiO_2 , dos complexos CT-2 e CT-3 foram permitidos evoluir de acordo com o campo de forças da mecânica molecular. Na Figura 43 tais átomos estão mostrados em negrito. O restante dos núcleos do *cluster* de TiO_2 são mantidos fixos durante a dinâmica de termalização e posteriormente durante a dinâmica não-adiabática. Os graus de liberdade eletrônicos de todos os átomos dos sistemas modelos CT são tratados como mecânica quântica.

Para as moléculas 2 e 3, assim como para o vermelho de parametila [258–260] e outras moléculas do tipo *dimetilaminoazobenzenos* [256, 270, 271], $S_1(\pi, \phi^*)$ representa a menor excitação óptica, seguida pelo $S_2(n, \phi^*)$. Foi observado que os estados misturados são mais pronunciados em sistemas termalizados devido a distorções estruturais resultantes do movimento térmico. Uma comparação detalhada, apresentadas na Tabela 7 e Figura 44 para molécula 2 e na Tabela 8

e Figura 45 para molécula 3, mostra a concordância entre os dados de estrutura eletrônica obtidos com cálculos ab-initio, no nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G (d), e o método de Hückel estendido parametrizado, cujos parâmetros utilizados estão descritos no Apêndice G.

Tabela 7 – Diferença de energia, em eV, dos orbitais moleculares de fronteira para a molécula 2, obtida com os métodos DFT(B3LYP/6-31G(d)) e de Hückel estendido parametrizado. Para ambos os cálculos foram utilizada a geometria otimizada de energia obtida com Gaussian-09

Orbitais de Fronteira	DFT	DinEmol (THE)
LUMO - HOMO	3,09	3,13
HOMO - [HOMO-1]	0,77	0,70
LUMO - [HOMO-1]	3,85	3,83
[LUMO+1] - LUMO	0,44	0,54

Tabela 8 – Diferença de energia, em eV, dos orbitais moleculares de fronteira para a molécula 3, obtida com os métodos DFT(B3LYP/6-31G(d)) e de Hückel estendido parametrizado. Para ambos os cálculos foram utilizada a geometria otimizada de energia obtida com Gaussian-09

Orbitais de Fronteira	DFT	DinEmol (THE)
LUMO - HOMO	3,20	3,21
HOMO - [HOMO-1]	0,76	0,69
LUMO - [HOMO-1]	3,96	3,90
[LUMO+1] - LUMO	0,44	0,67

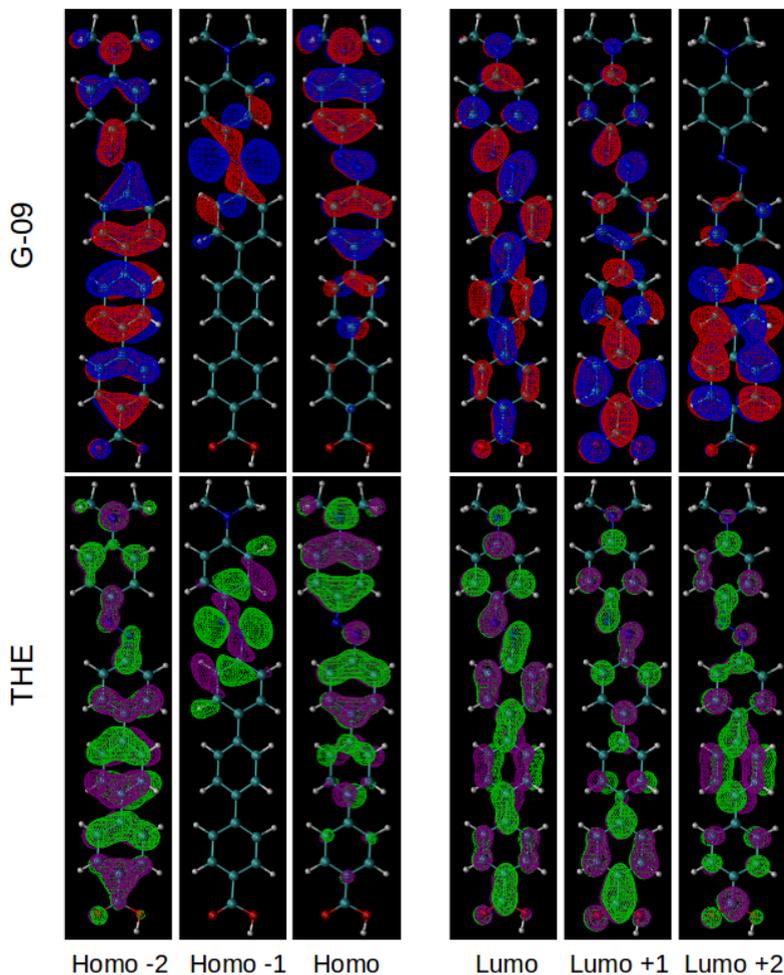


Figura 44 – Na linha superior temos orbitais moleculares de fronteira obtidos com Gaussian-09 (B3LYP/6-31G(d)). Na linha de baixo temos os orbitais moleculares de fronteira calculados com o método semi-empírico de Hückel estendido. Para molécula 2 que está na geometria otimizada obtida com Gaussian-09.

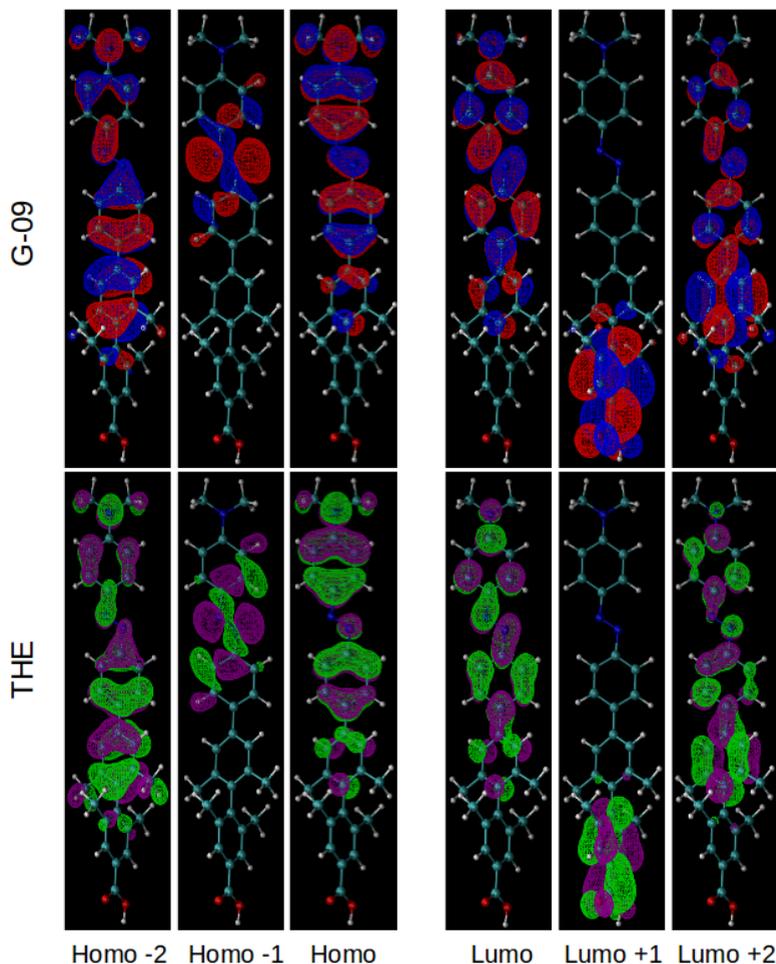


Figura 45 – Na linha superior temos orbitais moleculares de fronteira obtidos com Gaussian-09 (B3LYP/6-31G(d)). Na linha de baixo temos os orbitais moleculares de fronteira calculados com o método semi-empírico de Hückel estendido. Para molécula 3 que está na geometria otimizada obtida com Gaussian-09.

Os sistemas modelos também foram termalizados. Para isso realizamos uma simulações de mecânica molecular no estado fundamental, mantendo o sistema em contato com um termostato de Berendsen a 300 K, até que a estrutura molecular do sistema fosse estabilizada. Então novas termalizações foram feitas, agora com termostato de Nosé-Hoover também a 300 K. As condições iniciais de posição e velocidades atômicas utilizadas durante a dinâmica molecular não-adiabática no estado excitado foram coletadas em intervalos de 10 ps. As termalizações, foram realizadas com um passo de tempo de $dt = 0,1 fs$ o sistema CT-2, e $dt = 0,07 fs$ para o sistema CT-3.

A partir das geometrias dos complexos CT-2 e CT-3, geradas pela termalização, o sistema fotoexcitado foi preparado colocando o elétron no orbital π e o buraco no orbital n , das moléculas 2 e 3. Utilizando o método quântico/clássico acoplado para dinâmica de elétrons em moléculas realizamos as simulações de dinâmica molecular não-adiabática, por um intervalo de 1 ps com um passo de tempo $dt = 0,02 fs$ para os graus de liberdade clássicos e quânticos.

Na Figura 46 observamos as principais características da dinâmica de relaxamento eletrônico e estrutural fotoinduzidos do sistema CT-2, em duas condições iniciais distintas e independentes. Nos quadros superiores temos a probabilidade de sobrevivência do elétron na molécula 2 que está adsorvida a superfícies do TiO_2 , nos quadros do meio encontra-se o comprimento da ligação NN e nos quadros inferiores temos o ângulo diédrico CNNC em função do tempo. As simulações mostram que, assim como para o complexo CT-1 (cujos dados de simulação estão demonstrados nas Figuras 41 e 42), em CT-2 a fotoexcitação do complexo desencadeia uma transferência de elétrons ultrarrápida da molécula 2 para o

cluster de TiO_2 , responsável por oxidar o corante com uma constante de tempo $\tau \approx 5$ fs.

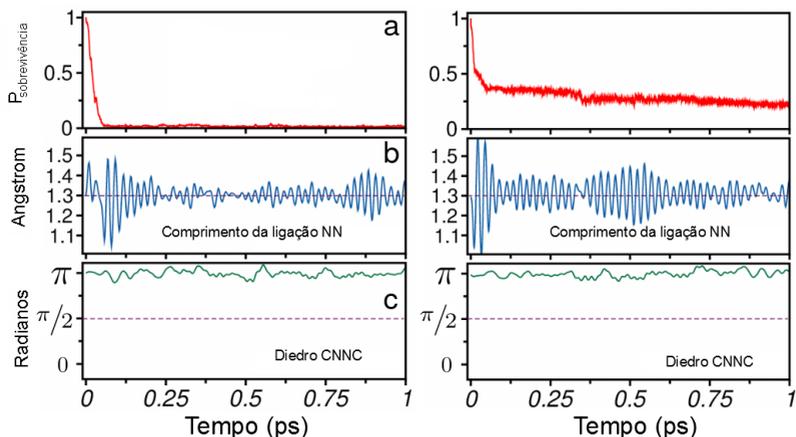


Figura 46 – Principais características da relaxação eletrônica e estrutural fotoinduzidos no sistema modelo CT-2 em função do tempo, para duas simulações independentes: a) probabilidade de sobrevivência do elétron na molécula 2; b) comprimento da ligação NN (em angstrom, Å); c) Ângulo diédrico CNNC (em radiano).

Pelo gráfico da probabilidade de sobrevivência, observamos que a maior parte do elétron fotoexcitado é transferido dentro do intervalo de 100 fs, um intervalo de tempo mais rápido do que o tempo característico da isomerização fotoinduzida. Após a transferência do elétron do corante para o semiconductor, o modo responsável pelo estiramento da ligação dupla entre os Nitrogênios é excitado, em ambas as simulações apresentadas na Figura 46. Nenhuma evidência de isomerização foi observada na variação do diedro CNNC, que se mantêm em torno de π .

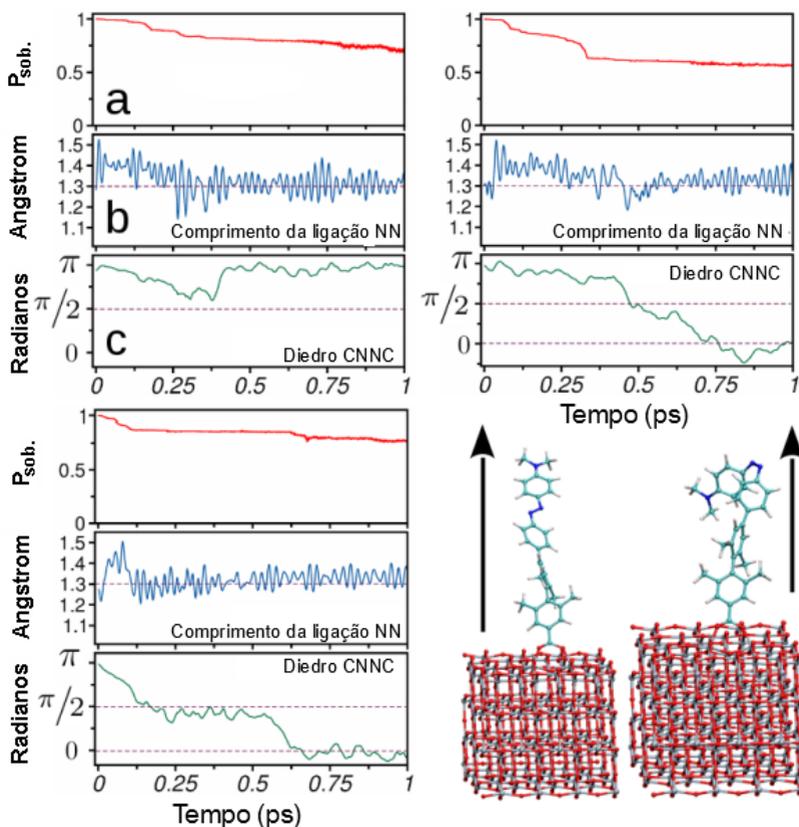


Figura 47 – As principais características da dinâmica de relaxamento eletrônico e estrutural fotoinduzidos do sistema modelo CT-3 em função do tempo, para três condições iniciais diferentes e independentes, mostrando: a) a probabilidade de sobrevivência do elétron na molécula 3 adsorvida ao semiconductor; b) o comprimento da ligação NN, em angstrom e c) o diedro CNNC, em radiano. No canto inferior direito observam-se duas estruturas, que correspondem aos quadros inicial e final da simulação, conforme indicado pelas setas.

Para o sistema modelo CT-3 o comportamento de relaxação é diferente dos apresentados pelos complexos CT-1 e CT-2. Seus resultados, para três condições iniciais independentes, são apresentados na Figura 47. Nesse modelo, observamos que $\phi_2 \approx 90^\circ$ dificulta a transferência de elétron do corante para o semiconductor TiO_2 . Assim, conforme observado nos quadros superiores da Figura 47, a probabilidade de sobrevivência do elétron permanece acima de 0,5 durante toda a dinâmica de relaxamento. Tais resultados vão de acordo com as medidas de condutância elétrica que foram realizadas para a molécula de 2,6,2',6'-tetrametil-bifenil em nano-junções metálicas. [269]

É possível notar que enquanto a molécula está no estado excitado a ligação NN tem seu valor inicial alterado para aproximadamente 1,4 Å, embora com pouca alteração na amplitude do modo de estiramento. Quando o corante atinge região da interseção cônica, o comprimento da ligação NN retorna ao valor inicial de aproximadamente 1,3 Å, típico do estado fundamental. Tal comportamento, representado na Figura 47, indica uma ruptura da ligação dupla NN enquanto a molécula encontra-se no estado excitado e a restauração dessa ligação ocorre após o sistema decair para o estado fundamental S_0 . Esse comportamento existe mesmo que não se verifique ocorrência de isomerização. Na mesma figura é possível verificar a existência de uma variação muito maior do ângulo do diedro CNNC, quando comparado com a oscilação do diedro nos sistemas modelos CT-1 e CT-2. Tal variação eventualmente culmina na fotoisomerização *trans* \rightarrow *cis*, que ocorreu para dois dos três casos de simulação apresentados na Figura 47.

No canto inferior direito na Figura 47, observamos a estrutura do sistema modelo CT-3 no início, na conformação

trans, e no final de uma simulação, isomerizado. Enquanto na Figura 48 observamos representadas algumas das geometrias do corante, que compõem o sistema modelo CT-3, durante uma das simulações de dinâmica molecular não-adiabática no estado excitado que resulta na sua isomerização. É possível visualizar claramente a torção do diedro *CNNC*.

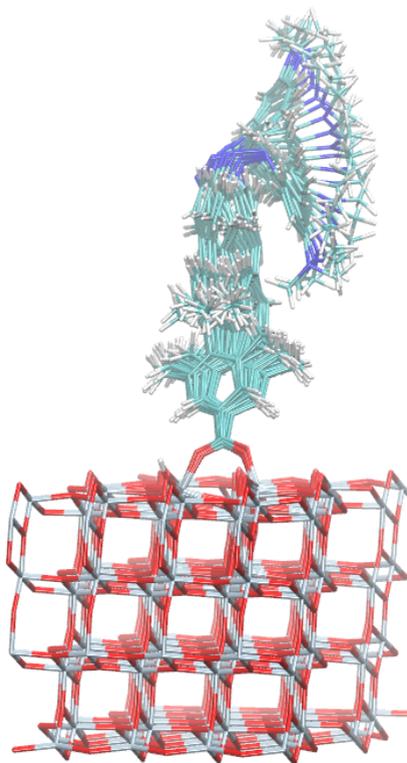


Figura 48 – Representação de algumas das geometrias do corante, que compõem o sistema modelo CT-3, durante a dinâmica molecular não-adiabática no estado excitado que resulta na sua isomerização.

Com esses resultados por meio da dinâmica molecular não-adiabático no estado excitado observamos a competição

entre transferência de carga e relaxamento estrutural no mecanismo de fotoisomerização de azocompostos. Concluímos que a existência de uma transferência de elétrons ultrarrápida do corante, de fato, resulta na extinção da fotoisomerização *trans* \rightarrow *cis* do mesmo. Portanto, para o corante oxidado resultante, o relaxamento estrutural ocorre principalmente através de excitações vibracionais do modo de estiramento da ligação NN. A ausência de isomerização é atribuído à dissociação da excitação (n, π^*) do par elétron-buraco, responsável pela força adiabática $\mathbf{F}(n, \pi^*)$, equação (4.1), que produz um torque na ligação NN que leva o sistema em direção à interseção cônica responsável pela isomerização *trans* \rightarrow *cis*. [182] Após a oxidação, a excitação do buraco remanescente no orbital n do corante oxidado produz uma força $F(n)$, que simplesmente excita o modo de estiramento NN. Os resultados obtidos das simulações dinâmica não-adiabática demonstram o papel fundamental do estado excitado $n-\pi^*$ na isomerização fotoinduzida de azocompostos.

5 Conclusão e Perspectivas Futuras

Na presente tese conseguimos aplicar com sucesso o método de Ehrenfest híbrido quântico/clássico para dinâmica molecular não-adiabática no estado excitado. Fomos capazes de investigar os mecanismos de relaxação vibracional intramolecular do estado excitado, bem como os mecanismos responsáveis pela isomerização dos azocompostos e da molécula de Estilbeno, todos em fase gasosa. Observamos ainda a relaxação da molécula de Benzeno e a isomerização do azobenzeno imerso em uma solução de Metanol, destacando as principais diferenças encontradas nas simulações desse sistema e do sistema composto pela molécula em fase gasosa. Apresentamos a tentativa de estudar a dinâmica de isomerização da molécula de retinal como fotoreceptor da proteína rodopsina. Por fim, discutimos o papel da transferência eletrônica de carga na isomerização dos azocompostos adsorvidos a superfície (101) anatase do TiO_2 , onde forma um complexo de transferência de carga heterogêneo.

A aproximação utilizada para descrever as forças atômicas no estado excitado, baseada na soma do campo de força do estado fundamental com um termo do potencial que considera a excitação eletrônica, é a responsável pela autoconsistência entre as dinâmicas quântica e clássica. A força de Hellmann-Feynman-Pulay criada pela excitação produz efeitos adiabáticos e não-adiabáticos na dinâmica. A viabilidade do método é demonstrada através da conservação de

energia total (quântica+clássica) com precisão numérica.

Nosso primeiro objetivo foi estudar os efeitos dinâmicos de relaxação não-radiativa através da interseção cônica entre os estados S_1 e S_0 da molécula de benzeno. Esse estudo já foi realizado antes por Thompson e Martinez [205] através de métodos ab-initio, uma metodologia que demanda alto custo computacional. Os resultados que obtivemos foram similares aos obtidos por Thompson e Martinez, demonstrando a capacidade do método QMMM/DinEmol para estudar a relaxação vibracional intramolecular com um custo computacional menor que os métodos ab-initio.

Observamos na simulação de dinâmica molecular não-adiabática no estado excitado da molécula de benzeno que inicialmente a força criada pela excitação possuía apenas componente adiabática e atuava nos núcleos dando origem a modos vibracionais planares. Entretanto, no decorrer da dinâmica, quando a componente não-adiabática da força passou a ter influência na dinâmica, a energia dos modos vibracionais planares foi distribuída para outros modos, incluindo os que vibram fora do plano. Como consequência a superfície S_1 tornou-se instável fazendo com que a população fosse transferida para o estado S_0 através da relaxação não-radiativa. Esse processo completo demorou cerca de 400 fs, tempo próximo ao fornecido por simulações do tipo ab initio.

Ao estudar os efeitos dinâmicos de relaxação não-radiativa do benzeno em solução, as moléculas de metanol foram consideradas clássicas e evoluíram de acordo com a dinâmica molecular. A influência do solvente na dinâmica da molécula de benzeno ficou bastante explícita em dois momentos: primeiro a presença do solvente alterou o instante do cruzamento dos níveis de fronteira. Com a molécula isolada o cruzamento apresentou uma recorrência, antes do decaimento definitivo,

enquanto a molécula em solvente não apresentou tal recorrência. Posteriormente, já no estado fundamental, a energia proveniente da excitação eletrônica acumulou-se nos modos vibracionais, quando a molécula estava isolada. Em solução essa energia foi dissipada para o solvente e a molécula de benzeno oscilou próxima da sua geometria de equilíbrio do estado fundamental. A presença do solvente diminuiu a energia da molécula de benzeno, quando no estado fundamental, no entanto, a energia total da solução conservou-se.

Para as moléculas de azobenzeno e estilbeno, o método proposto possibilitou estudar os mecanismos responsáveis pela isomerização. Na molécula de estilbeno em fase gasosa, observamos que a torção dos diedros centrados na dupla ligação C=C ocorreu em duas etapas distintas: inicialmente existiu a relaxação intramolecular do diedro CCCC para depois ocorrer a rotação de um dos radicais fenil em torno de C=C.

A molécula de estilbeno iniciou na geometria *trans*, em torno de 0,1 ps atingiu a geometria intermediária, quando os diedros centrados em C=C ficaram torcidos 90 graus, primeiro pelo diedro HCCH que auxiliou a rotação do diedro CCCC, obtendo a geometria *cis* pela primeira vez em aproximadamente 0,15 fs. Nas nossas simulações a molécula permaneceu com grande parte da energia concentrada na coordenada de reação. Portanto, a molécula já no estado fundamental teve energia suficiente para transpor a barreira de potencial e retornou à geometria *trans*, próximo de 0,7 fs. Nossas simulações demonstraram que a isomerização do estilbeno é causado pelos modos do hidrogênio fora do plano com pouco movimento dos anéis de fenila, resultado que vai de acordo com trabalhos experimentais e de cálculos *ab initio* [208–211].

Com a dinâmica molecular não-adiabática no estado excitado da molécula azobenzeno, observamos que a isomerização ocorreu pelo mecanismo assistido de inversão, onde juntamente com a evolução do diedro CNNC ocorreu a evolução dos ângulos CNN e NNC que variaram entre 100° e 130° , comportamento característico desse mecanismo. A molécula de azobenzeno foi fotoexcitada na conformação *trans*. As forças decorrentes da excitação fizeram com que os efeitos de redistribuição e relaxação de energia eletrônica conduzissem o sistema até a interseção cônica e uma geometria favorável para isomerização, que ocorreu após aproximadamente 1 ps, com a molécula já no estado fundamental. A energia proveniente da excitação eletrônica foi transferida em grande parte para os modos vibracionais da coordenada de reação, que conseguiu sobrepor a barreira de potencial entre as geometrias *trans* e *cis* e voltou a isomerizar mais vezes.

Quando em solução, a interação com o solvente auxiliou na dispersão do excesso de energia das coordenadas de reação responsáveis pela isomerização da molécula de azobenzeno. Essa energia é absorvido pelo meio evitando grandes alterações em sua estrutura e uma vez isomerizado, o azobenzeno permanece nessa conformação durante o restante da simulação. Outra influência do solvente foi o cruzamento de níveis que ocorram em instantes diferentes da dinâmica para molécula isolada ou em solução; a presença da solvente inibiu as mudanças estruturais do azobenzeno através da ação de interações intermoleculares. Isso dificultou a deformação necessária para o decaimento não-radiativo ao estado fundamental.

Apesar de termos realizado muitas tentativas, não foi possível estudar efeitos de relaxação e isomerização do retinal com o método QMMM/DinEmol. Porém, esse estudo

nos possibilitou realizar uma série de melhorias, como por exemplo, a atualização das rotinas de leitura dos arquivos de entrada no código DinEmol, que passaram a ler arquivos no formato NAMD. Tal formato é útil na modelagem de proteínas e outros sistemas biológicos formados por vários átomos, uma vez que possui uma grande demanda de estruturas disponíveis nos bancos de dados. Foi possível conhecer melhor o formato do arquivo de posições, com destaque a importância da numeração correta dos resíduos. Descobrimos que não numerá-los de maneira adequada implica na não conservação de energia quântica/clássica durante a dinâmica não-adiabática. Foi implementado ao código o campo de força CHARMM, tipicamente utilizado em arquivos no formato NAMD. Anterior a isso realizamos melhorias nos módulos do código auxiliar, o *Manipulate*. Adicionamos a ele rotinas para rearranjar os arquivos de posição dos aminoácidos, ordenando-os de acordo com o banco de dados do Gromacs, isso foi necessário em uma das tentativas de utilizar o campo de forças OPLS. Infelizmente a necessidade de uma série de alterações manuais nos fez desistir de criarmos nossos arquivos de entradas baseados no campo de forças OPLS.

O fato de não haver decaimento e conseqüentemente isomerização para o retinal nos mostrou limitação do método QMMM/Dinemol para descrever sistemas que o ambiente exerce forte influência sobre a dinâmica quântica de excitações eletrônicas, uma vez que em nosso modelo limita interação da excitação com o ambiente que ocorre apenas através da dinâmica nuclear. Alguns estudos recentes da literatura relataram que ao tratar apenas a molécula de retinal via formalismo quântico e o restante da proteína de maneira clássica, como fizemos, negligencia os efeitos da transferência

de carga, polarização do meio proteico e interação de dispersão. [253] Para estudar a rodopsina um modelo mais rigoroso que a representação de carga atômica como ponto fixo é necessário, pois, as interações do retinal com os aminoácidos carregados da proteína afetam o estado eletrônico da molécula de retinal. [234]

Utilizamos o método QMMM/DinEmol para estudar a dinâmica não-adiabática no estado excitado da molécula de vermelho de parametila em fase gasosa e sensibilizando a superfície (101) anatase do TiO_2 . Constatamos que a dinâmica do vermelho de parametila é fundamentalmente diferente nas duas situações e isso ocorreu devido à transferência eletrônica de carga [182]. Quando aconteceu primeiro a transferência, o relaxamento intramolecular se deu por meio de excitações vibracionais. Testamos essa afirmação em outras duas estruturas semicondutoras de azobenzeno/ π -*ponte*/ TiO_2 que foram projetadas, exclusivamente, para ter taxas de transferência eletrônica interfaciais diferentes.

Para o vermelho de parametila isolado, o decaimento não radiativo do estado excitado para o fundamental ocorreu em duas etapas: em um tempo de simulação menor que 50 fs, a energia quântica decaiu, por conversão interna de $S_2(n, \pi^*)$ para uma mistura dos estados $S_2(n, \pi^*)/S_1(\pi, \pi^*)$. O sistema permaneceu em média no estado excitado S_1 , por mais 150 fs, após isso ele decaiu em direção à interseção cônica, onde em aproximadamente 500 fs, alcançou a superfície de energia potencial S_0 , e em alguns casos isomerizou. As simulações indicaram que a conformação *trans* é mais estável do que a *cis* pois as trajetórias que no estado fundamental atingiram a configuração *trans* mantiveram-se nela, enquanto as que isomerizam para *cis* tenderam a transformar-se de volta para *trans*.

Identificamos que o produto de correlação instantânea do diedro impróprio à esquerda e à direita (LHS e RHS) representa o movimento que desencadeou o processo de isomerização. Outra maneira de visualizar o mecanismo de isomerização é considerando as forças adiabáticas dos orbitais moleculares e as forças motriz adiabática do estado excitado. As forças $F(n, \pi^*)$ produziram um torque na ligação entre os átomos de nitrogênio que retirou o diedro CNNC do plano em um movimento como um pedal.

Quando adsorvida superfície anatase (101) do semicondutor TiO_2 , formando complexo CT-1, não foi possível observar isomerização devido à ocorrência da transferência interfaciais ultra-rápida de elétrons do estado excitado do vermelho de parametila para a superfície do semicondutor TiO_2 , pois a ultra-rápida oxidação de vermelho de parametila dificultou a ocorrência do par de forças motrizes $F(n, \pi^*)$ que produz o torque na ligação NN e suprimiu a fotisomerização da molécula.

Foram testados outros complexos formados por diferentes azocompostos. O complexo CT-2, cujo azocomposto tem um bifenil como ponte (e possui uma alta condutância elétrica) apresentou resultados semelhantes ao do complexo CT-1: rápida oxidação do corante e ausência de isomerização. O complexo CT-3, cujo azocomposto tem como ponte π 2,6,2',6'-tetrametil-bifenil, e apresenta uma baixa condutância eletrônica, fez a probabilidade de sobrevivência do elétron permaneceu acima de 0,5 durante toda a dinâmica de relaxamento, que possibilitou a ação dos mecanismos de isomerização.

Como conclusão, destacamos que o método aqui apresentado demonstrou sua capacidade de ser utilizado para estender os métodos de mecânica molecular ao domínio do

estado excitado com custos computacionais reduzidos para sistemas onde o ambiente não exerce muita influência. Sua aplicação é mais indicada para simulações que duram poucos picossegundos.

Como perspectivas futuras, visamos melhorar ainda mais o método incluindo efeitos produzidos por interações coulombianas e de polarizações geradas pelas cargas parciais dos pacotes de ondas eletrônicos, além de incluir um modelo de interação entre excitação e ambiente. Outro desafio é acoplar a interação entre as dinâmicas de elétron e do buraco. Nosso modelo atualmente eles não interagem diretamente um com o outro, apenas indiretamente através da dinâmica nuclear. Isso impossibilita descrever efeitos de decoerência e recombinação eletrônica.

6 Trabalhos publicados

Durante o período de doutorado foram publicados os trabalhos:

- Robson da Silva Oliboni, Grazielle Bortolini, Alberto Torres, and Luis GC Rego. A nonadiabatic excited state molecular mechanics/extended hückel ehrenfest method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(48):27688–27698, 2016.
- Alberto Torres, Luciano R Prado, Grazielle Bortolini, and Luis GC Rego. Charge transfer driven structural relaxation in a push–pull azobenzene dye–semiconductor complex. *The journal of physical chemistry letters*, 9(20): 5926–5933, 2018.
- Luis GC Rego and Grazielle Bortolini. Modulating the photoisomerization mechanism of semiconductor-bound azobenzene functionalized compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(9):5692-5698, 2019.

Referências

- [1] Oleksandr V Mikhnenko, Paul WM Blom, and Thuc-Quyen Nguyen. Exciton diffusion in organic semiconductors. *Energy & Environmental Science*, 8(7):1867–1888, 2015.
- [2] Veaceslav Coropceanu, Jérôme Cornil, Demetrio A da Silva Filho, Yoann Olivier, Robert Silbey, and Jean-Luc Brédas. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical reviews*, 107(4):926–952, 2007.
- [3] Wolfgang Brütting and Chihaya Adachi. *Physics of organic semiconductors*, volume 1. Wiley Online Library, 2005.
- [4] V Podzorov, E Menard, A Borissov, V Kiryukhin, JA Rogers, and ME Gershenson. Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Physical review letters*, 93(8):086602, 2004.
- [5] Carlos E Crespo-Hernández, Boiko Cohen, Patrick M Hare, and Bern Kohler. Ultrafast excited-state dynamics in nucleic acids. *Chemical reviews*, 104(4):1977–2020, 2004.
- [6] Andrzej L Sobolewski and Wolfgang Domcke. The chemical physics of the photostability of life. *Europhysics News*, 37(4):20–23, 2006.
- [7] Martial Boggio-Pasqua, Gerrit Groenhof, Lars V Schäfer, Helmut Grubmüller, and Michael A Robb. Ul-

- trafast deactivation channel for thymine dimerization. *Journal of the American Chemical Society*, 129(36):10996–10997, 2007.
- [8] Alexey V Akimov, Amanda J Neukirch, and Oleg V Prezhdo. Theoretical insights into photoinduced charge transfer and catalysis at oxide interfaces. *Chemical reviews*, 113(6):4496–4565, 2013.
- [9] DH Waldeck. Photoisomerization dynamics of stilbenes in polar solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 57:127–148, 1993.
- [10] H. M. Dhammika Bandara and Shawn C. Burdette. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem. Soc. Rev.*, 41:1809–1825, 2012.
- [11] Volkhard May and Oliver Kühn. *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*. John Wiley & Sons, 2008.
- [12] Non-adiabatic mixed quantum-classical dynamics using tddft. <https://tddft.org/TDDFT2008/talks/IT.pdf>. acessado em 18/03/2019.
- [13] Bernard Valeur. Molecular fluorescence. *digital Encyclopedia of Applied Physics*, pages 477–531, 2003.
- [14] Adalberto BMS Bassi. Conceitos fundamentais em espectroscopia. *Revista Chemkeys*, (9):1–14, 2001.
- [15] Joseph R Lakowicz. *Topics in Fluorescence Spectroscopy: Nonlinear and Two-Photon-Induced Fluorescence*, volume 5. Springer Science & Business Media, 2006.

- [16] Wolfgang Domcke and Gerhard Stock. Theory of ultrafast nonadiabatic excited-state processes and their spectroscopic detection in real time. *Advances in Chemical Physics*, 100:1–169, 1997.
- [17] Domcke Wolfgang, Koppel Horst, et al. *Conical intersections: electronic structure, dynamics & spectroscopy*, volume 15. World Scientific, 2004.
- [18] Felix Plasser, Giovanni Granucci, Jiri Pittner, Mario Barbatti, Maurizio Persico, and Hans Lischka. Surface hopping dynamics using a locally diabatic formalism: Charge transfer in the ethylene dimer cation and excited state dynamics in the 2-pyridone dimer. *The Journal of chemical physics*, 137(22):22A514, 2012.
- [19] Mario Barbatti, Giovanni Granucci, Maurizio Persico, Matthias Ruckebauer, Mario Vazdar, Mirjana Eckert-Maksić, and Hans Lischka. The on-the-fly surface-hopping program system newton-x: Application to ab initio simulation of the nonadiabatic photodynamics of benchmark systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 190(2):228–240, 2007.
- [20] Hiroyuki Tamura, Rocco Martinazzo, Matthias Ruckebauer, and Irene Burghardt. Quantum dynamics of ultrafast charge transfer at an oligothiophene-fullerene heterojunction. *The Journal of chemical physics*, 137(22):22A540, 2012.
- [21] Miquel Huix-Rotllant, Hiroyuki Tamura, and Irene Burghardt. Concurrent effects of delocalization and internal conversion tune charge separation at regioregular polythiophene–fullerene heterojunctions. *The journal of physical chemistry letters*, 6(9):1702–1708, 2015.

- [22] Aleksey A Kocherzhenko, K Birgitta Whaley, Giuseppe Sforazzini, Harry L Anderson, Michael Wykes, David Beljonne, Ferdinand C Grozema, and Laurens DA Siebbeles. Effects of the environment on charge transport in molecular wires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(48):25213–25225, 2012.
- [23] Sarah Maria Falke, Carlo Andrea Rozzi, Daniele Brida, Margherita Maiuri, Michele Amato, Ephraim Sommer, Antonietta De Sio, Angel Rubio, Giulio Cerullo, Elisa Molinari, et al. Coherent ultrafast charge transfer in an organic photovoltaic blend. *Science*, 344(6187):1001–1005, 2014.
- [24] Luis GC Rego, Bruno C Hames, Kahio T Mazon, and Jan-Ole Joswig. Intramolecular polarization induces electron–hole charge separation in light-harvesting molecular triads. *The journal of physical chemistry C*, 118(1):126–134, 2013.
- [25] Jingrui Li, Haobin Wang, Petter Persson, and Michael Thoss. Photoinduced electron transfer processes in dye-semiconductor systems with different spacer groups. *The Journal of chemical physics*, 137(22):22A529, 2012.
- [26] Run Long, Niall J English, and Oleg V Prezhdo. Minimizing electron–hole recombination on tio2 sensitized with pbse quantum dots: Time-domain ab initio analysis. *The journal of physical chemistry letters*, 5(17):2941–2946, 2014.
- [27] Wei Li, Luis GC Rego, Fu-Quan Bai, Jian Wang, Ran Jia, Li-Ming Xie, and Hong-Xing Zhang. What makes hydroxamate a promising anchoring group in dye-sensitized solar cells? insights from theoretical inves-

- igation. *The journal of physical chemistry letters*, 5(22):3992–3999, 2014.
- [28] Alberto Torres, Robson S Oliboni, and Luis GC Rego. Vibronic and coherent effects on interfacial electron transfer dynamics. *The journal of physical chemistry letters*, 6(24):4927–4935, 2015.
- [29] Peng Zhang, Jonathon L Yuly, Carolyn E Lubner, David W Mulder, Paul W King, John W Peters, and David N Beratan. Electron bifurcation: thermodynamics and kinetics of two-electron brokering in biological redox chemistry. *Accounts of chemical research*, 50(9):2410–2417, 2017.
- [30] Yuqi Zhang, Chaoren Liu, Alexander Balaeff, Spiros S Skourtis, and David N Beratan. Biological charge transfer via flickering resonance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(28):10049–10054, 2014.
- [31] Michael H Beck, Andreas Jäckle, Graham A Worth, and H-D Meyer. The multiconfiguration time-dependent hartree (mctdh) method: a highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Physics reports*, 324(1):1–105, 2000.
- [32] Courtney L Lopreore and Robert E Wyatt. Quantum wave packet dynamics with trajectories. *Physical Review Letters*, 82(26):5190, 1999.
- [33] Basile FE Curchod, Ivano Tavernelli, and Ursula Rothlisberger. Trajectory-based solution of the nonadiabatic quantum dynamics equations: an on-the-fly approach for molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(8):3231–3236, 2011.

- [34] Eric J Heller. Time-dependent approach to semiclassical dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 62(4):1544–1555, 1975.
- [35] Eric J Heller. Frozen gaussians: A very simple semiclassical approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 75(6):2923–2931, 1981.
- [36] Philip Pechukas. Time-dependent semiclassical scattering theory. i. potential scattering. *Physical Review*, 181(1):166, 1969.
- [37] Philip Pechukas. Time-dependent semiclassical scattering theory. ii. atomic collisions. *Physical Review*, 181(1):174, 1969.
- [38] Frank Webster, PJ Rosky, and RA Friesner. Nonadiabatic processes in condensed matter: semi-classical theory and implementation. *Computer Physics Communications*, 63(1-3):494–522, 1991.
- [39] John C Tully and Richard K Preston. Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions: The reaction of h^+ with d_2 . *The Journal of Chemical Physics*, 55(2):562–572, 1971.
- [40] John C Tully. Molecular dynamics with electronic transitions. *The Journal of Chemical Physics*, 93(2):1061–1071, 1990.
- [41] John C. Tully. Mixed quantum-classical dynamics. *Faraday Discuss.*, 110:407–419, 1998.
- [42] Martin Field. practical introduction to the simulation of molecular systems. 2007.

- [43] Christopher J Cramer and FM Bickelhaupt. Essentials of computational chemistry. *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION IN ENGLISH-*, 42(4):381–381, 2003.
- [44] Bruce J Berne, Giovanni Ciccotti, and David F Coker. *Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations*. World Scientific, 1998.
- [45] Mario Barbatti. Nonadiabatic dynamics with trajectory surface hopping method. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1(4):620–633, 2011.
- [46] Paul Ehrenfest. Bemerkung über die angenäherte gültigkeit der klassischen mechanik innerhalb der quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 45(7):455–457, 1927.
- [47] E Fabiano, G Groenhof, and W Thiel. Approximate switching algorithms for trajectory surface hopping. *Chemical Physics*, 351(1):111–116, 2008.
- [48] Caroline Lasser and Torben Swart. Single switch surface hopping for a model of pyrazine. *The Journal of Chemical Physics*, 129(3):034302, 2008.
- [49] Linjun Wang, Alexey Akimov, and Oleg V Prezhdo. Recent progress in surface hopping: 2011–2015. *The journal of physical chemistry letters*, 7(11):2100–2112, 2016.
- [50] Folkmar A Bornemann, Peter Nettessheim, and Christof Schütte. Quantum-classical molecular dynamics as an approximation to full quantum dynamics. *The Journal of chemical physics*, 105(3):1074–1083, 1996.

- [51] Robson da Silva Oliboni, Grazielle Bortolini, Alberto Torres, and Luis GC Rego. A nonadiabatic excited state molecular mechanics/extended hückel ehrenfest method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(48):27688–27698, 2016.
- [52] Luis G. C. Rego. *Dynemol: Tools for studying dynamics of electrons in molecules*, 2014.
- [53] Louis de Broglie. Xxxv. a tentative theory of light quanta. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 47(278):446–458, 1924.
- [54] Clinton Davisson and Lester H Germer. Diffraction of electrons by a crystal of nickel. *Physical review*, 30(6):705, 1927.
- [55] Erwin Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, 28(6):1049, 1926.
- [56] Paul Adrien Maurice Dirac. On the theory of quantum mechanics. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 112(762):661–677, 1926.
- [57] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [58] Takatsuka Kazuo, Arasaki Yasuki, and Yonehara Takehiro. *Chemical Theory Beyond the Born-Oppenheimer Paradigm: Nonadiabatic Electronic and Nuclear Dynamics in Chemical Reactions*. World Scientific, 2014.

- [59] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge University Press, 1928.
- [60] Vladimir Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2):126–148, 1930.
- [61] V Fock. „selfconsistent field “mit austausch für natrium. *Zeitschrift für Physik*, 62(11-12):795–805, 1930.
- [62] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [63] Klaus Capelle. A bird’s-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4A):1318–1343, 2006.
- [64] Anthony P Scott and Leo Radom. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of hartree- fock, møller- plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(41):16502–16513, 1996.
- [65] Tom Ziegler. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. *Chemical Reviews*, 91(5):651–667, 1991.
- [66] Richard Car and Mark Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical review letters*, 55(22):2471, 1985.

- [67] Thomas D Kühne, Matthias Krack, Fawzi R Mohamed, and Michele Parrinello. Efficient and accurate car-parrinello-like approach to born-oppenheimer molecular dynamics. *Physical review letters*, 98(6):066401, 2007.
- [68] Kari Laasonen. Ab initio molecular dynamics. In *Bio-molecular Simulations*, pages 29–42. Springer, 2013.
- [69] Jürg Hutter. Car–parrinello molecular dynamics. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(4):604–612, 2012.
- [70] Michael Baer. *Beyond Born-Oppenheimer: electronic nonadiabatic coupling terms and conical intersections*. John Wiley & Sons, 2006.
- [71] MS Child. Semiclassical theory of tunneling and curve-crossing problems: a diagrammatic approach. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 53(2):280–301, 1974.
- [72] Mark S Child. *Semiclassical mechanics with molecular applications*. Oxford University Press, USA, 2014.
- [73] A Jasper, BK Kendrick, CA Mead, and DG Truhlar. Modern trends in chemical reaction dynamics, part i, edited by x. yang and k. liu, 2004.
- [74] Johann von Neumann and EP Wigner. Über das verhalten von eigenwerten bei adiabatischen prozessen. In *The Collected Works of Eugene Paul Wigner*, pages 294–297. Springer, 1993.
- [75] David R Yarkony. Diabolical conical intersections. *Reviews of Modern Physics*, 68(4):985, 1996.

- [76] Michael A Robb, Fernando Bernardi, and Massimo Olivucci. Conical intersections as a mechanistic feature of organic photochemistry. *Pure and applied chemistry*, 67(5):783–789, 1995.
- [77] John C Tully. Perspective: Nonadiabatic dynamics theory. *The Journal of chemical physics*, 137(22):22A301, 2012.
- [78] Josef Michl, Vlasta Bonacic-Koutecky, et al. *Electronic aspects of organic photochemistry*. Wiley, 1990.
- [79] Martin Klessinger and Josef Michl. *Excited states and photochemistry of organic molecules*. Wiley-VCH, 1995.
- [80] Benjamin JG Rousseau, Shoresh Shafei, Agostino Migliore, Robert J Stanley, and David N Beratan. Determinants of photolyase’s dna repair mechanism in mesophiles and extremophiles. *Journal of the American Chemical Society*, 140(8):2853–2861, 2018.
- [81] Arieh Warshel and ZT Chu. Nature of the surface crossing process in bacteriorhodopsin: computer simulations of the quantum dynamics of the primary photochemical event. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(40):9857–9871, 2001.
- [82] Shigehiko Hayashi, Emad Tajkhorshid, and Klaus Schulten. Molecular dynamics simulation of bacteriorhodopsin’s photoisomerization using ab initio forces for the excited chromophore. *Biophysical journal*, 85(3):1440–1449, 2003.
- [83] Pablo E Videla, Andreas Markmann, and Victor S Batista. Floquet study of quantum control of the cis–trans

- photoisomerization of rhodopsin. *Journal of chemical theory and computation*, 14(3):1198–1205, 2018.
- [84] Cristina Garcia-Iriepa, Marco Marazzi, Luis Manuel Frutos, and Diego Sampedro. E/z photochemical switches: syntheses, properties and applications. *RSC Adv.*, 3:6241–6266, 2013.
- [85] John C Tully. Mixed quantum-classical dynamics: mean-field and surface-hopping. In *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, pages 489–514. World Scientific, 1998.
- [86] Takehiro Yonehara, Kota Hanasaki, and Kazuo Takatsuka. Fundamental approaches to nonadiabaticity: toward a chemical theory beyond the born–oppenheimer paradigm. *Chemical reviews*, 112(1):499–542, 2011.
- [87] Oriol Vendrell and Hans-Dieter Meyer. Multilayer multiconfiguration time-dependent hartree method: Implementation and applications to a henon–heiles hamiltonian and to pyrazine. *The Journal of Chemical Physics*, 134(4):044135, 2011.
- [88] Kousik Giri, Emma Chapman, Cristina Sanz Sanz, and Graham Worth. A full-dimensional coupled-surface study of the photodissociation dynamics of ammonia using the multiconfiguration time-dependent hartree method. *The Journal of chemical physics*, 135(4):044311, 2011.
- [89] Ben Brüggemann, Petter Persson, Hans-Dieter Meyer, and Volkhard May. Frequency dispersed transient absorption spectra of dissolved perylene: A case study

- using the density matrix version of the mctdh method. *Chemical Physics*, 347(1-3):152–165, 2008.
- [90] Uwe Manthe, H-D Meyer, and Lorenz S Cederbaum. Wave-packet dynamics within the multiconfiguration hartree framework: General aspects and application to nocl. *The Journal of chemical physics*, 97(5):3199–3213, 1992.
- [91] Uwe Manthe, H-D Meyer, and LS Cederbaum. Multi-configurational time-dependent hartree study of complex dynamics: Photodissociation of no2. *The Journal of chemical physics*, 97(12):9062–9071, 1992.
- [92] Uwe Manthe and Audrey Dell Hammerich. Wavepacket dynamics in five dimensions. photodissociation of methyl iodide. *Chemical physics letters*, 211(1):7–14, 1993.
- [93] Audrey Dell Hammerich, Uwe Manthe, Ronnie Kosloff, Hans-Dieter Meyer, and Lorenz S Cederbaum. Time-dependent photodissociation of methyl iodide with five active modes. *The Journal of chemical physics*, 101(7):5623–5646, 1994.
- [94] Li Liu, Jian-Yun Fang, and Hua Guo. How many configurations are needed in a time-dependent hartree treatment of the photodissociation of icn? *The Journal of chemical physics*, 102(6):2404–2412, 1995.
- [95] GA Worth, H-D Meyer, and LS Cederbaum. The effect of a model environment on the s2 absorption spectrum of pyrazine: A wave packet study treating all 24 vibrational modes. *The Journal of chemical physics*, 105(11):4412–4426, 1996.

- [96] GA Worth, H-D Meyer, and LS Cederbaum. Relaxation of a system with a conical intersection coupled to a bath: A benchmark 24-dimensional wave packet study treating the environment explicitly. *The Journal of chemical physics*, 109(9):3518–3529, 1998.
- [97] A Raab, Graham A Worth, H-D Meyer, and LS Cederbaum. Molecular dynamics of pyrazine after excitation to the s 2 electronic state using a realistic 24-mode model hamiltonian. *The Journal of chemical physics*, 110(2):936–946, 1999.
- [98] Graham A Worth, H-D Meyer, and LS Cederbaum. State filtering by a bath: up to 24 mode numerically exact wavepacket propagations. *Chemical physics letters*, 299(5):451–456, 1999.
- [99] Jian-Yun Fang and Hua Guo. Multiconfiguration time-dependent hartree studies of the cl2ne vibrational predissociation dynamics. *The Journal of chemical physics*, 102(5):1944–1954, 1995.
- [100] APJ Jansen. A multiconfiguration time-dependent hartree approximation based on natural single-particle states. *The Journal of chemical physics*, 99(5):4055–4063, 1993.
- [101] Jian-Yun Fang and Hua Guo. Multiconfiguration time-dependent hartree studies of the ch3i/mgo photodissociation dynamics. *The Journal of chemical physics*, 101(7):5831–5840, 1994.
- [102] Jian-Yun Fang and Hua Guo. Four-dimensional quantum dynamics of the ch3i/mgo photodissociation. *Chemical physics letters*, 235(3-4):341–346, 1995.

- [103] APJ Jansen and H Burghgraef. Mctdh study of ch4 dissociation on ni (111). *Surface science*, 344(1-2):149–158, 1995.
- [104] A Capellini and APJ Jansen. Convergence study of multi-configuration time-dependent hartree simulations: H2 scattering from lif (001). *The Journal of chemical physics*, 104(9):3366–3372, 1996.
- [105] Masahiro Ehara, H-D Meyer, and LS Cederbaum. Multiconfiguration time-dependent hartree (mctdh) study on rotational and diffractive inelastic molecule-surface scattering. *The Journal of chemical physics*, 105(19):8865–8877, 1996.
- [106] R Milot and APJ Jansen. Ten-dimensional wave packet simulations of methane scattering. *The Journal of chemical physics*, 109(5):1966–1975, 1998.
- [107] A Jäckle and H-D Meyer. Reactive scattering using the multiconfiguration time-dependent hartree approximation: General aspects and application to the collinear $h + h_2 | h_2 + h$ reaction. *The Journal of chemical physics*, 102(14):5605–5615, 1995.
- [108] Uwe Manthe and Frank Matzkies. Iterative diagonalization within the multi-configurational time-dependent hartree approach: calculation of vibrationally excited states and reaction rates. *Chemical physics letters*, 252(1-2):71–76, 1996.
- [109] Frank Matzkies and Uwe Manthe. A multi-configurational time-dependent hartree approach to the direct calculation of thermal rate constants. *The Journal of chemical physics*, 106(7):2646–2653, 1997.

- [110] Frank Matzkies and Uwe Manthe. Accurate quantum calculations of thermal rate constants employing mctdh: $h_2 + oh | h + h_2o$ and $d_2 + oh | d + doh$. *The Journal of chemical physics*, 108(12):4828–4836, 1998.
- [111] Frank Matzkies and Uwe Manthe. Accurate reaction rate calculations including internal and rotational motion: A statistical multi-configurational time-dependent hartree approach. *The Journal of chemical physics*, 110(1):88–96, 1999.
- [112] A Jäckle and H-D Meyer. Calculation of $h + h_2$ and $h + d_2$ reaction probabilities within the multiconfiguration time-dependent hartree approach employing an adiabatic correction scheme. *The Journal of chemical physics*, 109(7):2614–2623, 1998.
- [113] A Jäckle, M-C Heitz, and H-D Meyer. Reaction cross sections for the $h + d_2$ ($\nu = 0, 1$) system for collision energies up to 2.5 eV: A multiconfiguration time-dependent hartree wave-packet propagation study. *The Journal of Chemical Physics*, 110(1):241–248, 1999.
- [114] Ivan Kondov, Michael Thoss, and Haobin Wang. Theoretical study of ultrafast heterogeneous electron transfer reactions at dye-semiconductor interfaces: Coumarin 343 at titanium oxide. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(4):1364–1374, 2006.
- [115] David Bohm. A suggested interpretation of the quantum theory in terms of "hidden" variables. i. *Physical review*, 85(2):166, 1952.
- [116] Albert Benseny, Guillermo Albareda, Ángel S Sanz, Jordi Mompart, and Xavier Oriols. Applied boh-

- mian mechanics. *The European Physical Journal D*, 68(10):286, 2014.
- [117] Robert E Wyatt, Courtney L Lopreore, and Gérard Parlant. Electronic transitions with quantum trajectories. *The Journal of Chemical Physics*, 114(12):5113–5116, 2001.
- [118] Courtney L Lopreore and Robert E Wyatt. Electronic transitions with quantum trajectories. ii. *The Journal of chemical physics*, 116(4):1228–1238, 2002.
- [119] Ivano Tavernelli, Basile FE Curchod, Andrey Laktionov, and Ursula Rothlisberger. Nonadiabatic coupling vectors for excited states within time-dependent density functional theory in the tamm–dancoff approximation and beyond. *The Journal of chemical physics*, 133(19):194104, 2010.
- [120] Xavier Oriols Pladevall and Jordi Mompart. *Applied Bohmian mechanics: From nanoscale systems to cosmology*. CRC Press, 2012.
- [121] Detlef Dürr and Stefan Teufel. *Bohmian mechanics: the physics and mathematics of quantum theory*. Springer, 2009.
- [122] Detlef Dürr, Sheldon Goldstein, and Nino Zanghì. *Quantum physics without quantum philosophy*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [123] John S Bell and John Stewart Bell. *Speakable and unspeakable in quantum mechanics: Collected papers on quantum philosophy*. Cambridge university press, 2004.

- [124] Peter R Holland. *The quantum theory of motion: an account of the de Broglie-Bohm causal interpretation of quantum mechanics*. Cambridge university press, 1995.
- [125] David Bohm. *Bj hiley the undivided universe*, 1993.
- [126] Erwin Madelung. Quantentheorie in hydrodynamischer form. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 40(3):322–326, 1927.
- [127] Basile FE Curchod and Ivano Tavernelli. On trajectory-based nonadiabatic dynamics: Bohmian dynamics versus trajectory surface hopping. *The Journal of chemical physics*, 138(18):184112, 2013.
- [128] Graham A Worth and Irene Burghardt. Full quantum mechanical molecular dynamics using gaussian wavepackets. *Chemical physics letters*, 368(3-4):502–508, 2003.
- [129] GW Richings, Iakov Polyak, KE Spinlove, GA Worth, Irene Burghardt, and Benjamin Lasorne. Quantum dynamics simulations using gaussian wavepackets: the vmcg method. *International Reviews in Physical Chemistry*, 34(2):269–308, 2015.
- [130] Dmitry V Makhov, Christopher Symonds, Sebastian Fernandez-Alberti, and Dmitrii V Shalashilin. Ab initio quantum direct dynamics simulations of ultrafast photochemistry with multiconfigurational ehrenfest approach. *Chemical Physics*, 493:200–218, 2017.
- [131] Michal Ben-Nun, Jason Quenneville, and Todd J Martínez. Ab initio multiple spawning: Photochemistry from first principles quantum molecular dynamics. *The*

- Journal of Physical Chemistry A*, 104(22):5161–5175, 2000.
- [132] Garrett A Meek and Benjamin G Levine. The best of both reps—diabatized gaussians on adiabatic surfaces. *The Journal of chemical physics*, 145(18):184103, 2016.
- [133] Soo-Y Lee and Eric J Heller. Exact time-dependent wave packet propagation: Application to the photodissociation of methyl iodide. *The Journal of Chemical Physics*, 76(6):3035–3044, 1982.
- [134] Shin-Ichi Sawada, Robert Heather, Bret Jackson, and Horia Metiu. A strategy for time dependent quantum mechanical calculations using a gaussian wave packet representation of the wave function. *The Journal of chemical physics*, 83(6):3009–3027, 1985.
- [135] Rob D Coalson and Martin Karplus. Multidimensional variational gaussian wave packet dynamics with application to photodissociation spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 93(6):3919–3930, 1990.
- [136] Donald Leo Thompson. *Modern methods for multidimensional dynamics computations in chemistry*. World Scientific, 1998.
- [137] Frank J Webster, Jurgen Schnitker, Mark S Friedrichs, Richard A Friesner, and Peter J Rossky. Solvation dynamics of the hydrated electron: a nonadiabatic quantum simulation. *Physical review letters*, 66(24):3172, 1991.
- [138] Domenic P Ali and William H Miller. Effect of electronic transition dynamics on iodine atom recomb-

- nation in liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 78(11):6640–6645, 1983.
- [139] William H Miller and Thomas F George. Semiclassical theory of electronic transitions in low energy atomic and molecular collisions involving several nuclear degrees of freedom. *The Journal of Chemical Physics*, 56(11):5637–5652, 1972.
- [140] PJ Kuntz, J Kendrick, and WN Whitton. Surface-hopping trajectory calculations of collision-induced dissociation processes with and without charge transfer. *Chemical Physics*, 38(2):147–160, 1979.
- [141] Shigehiko Hayashi, Emad Tajkhorshid, and Klaus Schulten. Photochemical reaction dynamics of the primary event of vision studied by means of a hybrid molecular simulation. *Biophysical journal*, 96(2):403–416, 2009.
- [142] Sharon Hammes-Schiffer and John C Tully. Proton transfer in solution: Molecular dynamics with quantum transitions. *The Journal of chemical physics*, 101(6):4657–4667, 1994.
- [143] Mario Barbatti. Nonadiabatic dynamics with trajectory surface hopping method. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1(4):620–633, 2011.
- [144] Tian-Shu Chu, Xin Zhang, and Ke-Li Han. A quantum wave-packet study of intersystem crossing effects in the $o(^3p_{2,1,0}, ^1d_2) + h_2$ reaction. *The Journal of chemical physics*, 122(21):214301, 2005.

- [145] A Warshel and M Karplus. Semiclassical trajectory approach to photoisomerization. *Chemical Physics Letters*, 32(1):11–17, 1975.
- [146] Hiroto Tachikawa, Koichi Ohnishi, Takayuki Hamabayashi, and Hiroshi Yoshida. Translational relaxation of hot $o(^1d)$ by inelastic collision with n_2 molecule: Ab initio mo and classical trajectory studies. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(12):2229–2232, 1997.
- [147] Wenfang Hu, György Lendvay, Biswajit Maiti, and George C Schatz. Trajectory surface hopping study of the $o(^3p)+$ ethylene reaction dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(10):2093–2103, 2008.
- [148] Christian Carbogno, Jörg Behler, Karsten Reuter, and Axel Groß. Signatures of nonadiabatic o_2 dissociation at al (111): First-principles fewest-switches study. *Physical Review B*, 81(3):035410, 2010.
- [149] Koichi Yamashita and Keiji Morokuma. Theoretical study of laser-catalyzed $na+hcl$ reaction: a possibility of transition state spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 169(3):263–268, 1990.
- [150] Huadong Gai and Gregory A Voth. A computer simulation method for studying the ablation of polymer surfaces by ultraviolet laser radiation. *Journal of applied physics*, 71(3):1415–1420, 1992.
- [151] Mark Thachuk, M Yu Ivanov, and David M Wardlaw. A semiclassical approach to intense-field above-threshold dissociation in the long wavelength limit. ii. conservation principles and coherence in surface hopping. *The Journal of chemical physics*, 109(14):5747–5760, 1998.

- [152] Michael F Herman and Julio C Arce. A semiclassical surface hopping formalism for solvent-induced vibrational relaxation. *Chemical physics*, 183(2-3):335–350, 1994.
- [153] A Bjerre and EE Nikitin. Energy transfer in collisions of an excited sodium atom with a nitrogen molecule. *Chemical Physics Letters*, 1(5):179–181, 1967.
- [154] Erik Abrahamsson, Stefan Andersson, Nikola Markovic, and Gunnar Nyman. Dynamics of the o+ cn reaction and n+ co scattering on two coupled surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(52):14824–14830, 2009.
- [155] Colleen F Craig, Walter R Duncan, and Oleg V Prezhdo. Trajectory surface hopping in the time-dependent kohn-sham approach for electron-nuclear dynamics. *Physical review letters*, 95(16):163001, 2005.
- [156] George C McBane, Luan T Nguyen, and Reinhard Schinke. Photodissociation of ozone in the hartley band: Product state and angular distributions. *The Journal of chemical physics*, 133(14):144312, 2010.
- [157] AI Voronin, JMC Marques, and AJC Varandas. Trajectory surface hopping study of the li+ li₂ (xσg⁺) dissociation reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(30):6057–6062, 1998.
- [158] Jiri Pittner, Hans Lischka, and Mario Barbatti. Optimization of mixed quantum-classical dynamics: Time-derivative coupling terms and selected couplings. *Chemical Physics*, 356(1-3):147–152, 2009.

- [159] Ivano Tavernelli, Enrico Tapavicza, and Ursula Rothlisberger. Non-adiabatic dynamics using time-dependent density functional theory: Assessing the coupling strengths. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 914(1-3):22–29, 2009.
- [160] Gunther Zechmann, Mario Barbatti, Hans Lischka, Jiří Pittner, and Vlasta Bonačić-Koutecký. Multiple pathways in the photodynamics of a polar *gaiatomasello, gloria*-bond: A case study of silaethylene. *Chemical physics letters*, 418(4-6):377–382, 2006.
- [161] M Barbatti, M Ruckebauer, and H Lischka. The photodynamics of ethylene: A surface-hopping study on structural aspects. *The Journal of chemical physics*, 122(17):174307, 2005.
- [162] Marcus Böckmann, Nikos L Doltsinis, and Dominik Marx. Unraveling a chemically enhanced photoswitch: bridged azobenzene. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(19):3382–3384, 2010.
- [163] Ole Carstensen, Jan Sielk, Jan Boyke Schönborn, Giovanni Granucci, and Bernd Hartke. Unusual photochemical dynamics of a bridged azobenzene derivative. *The Journal of chemical physics*, 133(12):124305, 2010.
- [164] Cosimo Ciminelli, Giovanni Granucci, and Maurizio Persico. The photoisomerization mechanism of azobenzene: A semiclassical simulation of nonadiabatic dynamics. *Chemistry—A European Journal*, 10(9):2327–2341, 2004.
- [165] Thomas J Penfold and Graham A Worth. The photodissociation of ozone: A quasi-classical approach to

- a quantum dynamics problem. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 26(3):613–621, 2007.
- [166] Ivan Janeček, Silvie Cintavá, Daniel Hrivňák, René Kalus, Michal Fárnik, and Florent Xavier Gadea. Postionization fragmentation of rare-gas trimers revisited with new theoretical approaches. *The Journal of chemical physics*, 131(11):114306, 2009.
- [167] Mario Barbatti, Adélia JA Aquino, Jaroslaw J Szymczak, Dana Nachtigallová, Pavel Hobza, and Hans Lischka. Relaxation mechanisms of uv-photoexcited dna and rna nucleobases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(50):21453–21458, 2010.
- [168] Zhenggang Lan, Eduardo Fabiano, and Walter Thiel. Photoinduced nonadiabatic dynamics of pyrimidine nucleobases: On-the-fly surface-hopping study with semiempirical methods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(11):3548–3555, 2009.
- [169] Anastassia N Alexandrova, John C Tully, and Giovanni Granucci. Photochemistry of dna fragments via semiclassical nonadiabatic dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(37):12116–12128, 2010.
- [170] Dario Polli, Piero Altoè, Oliver Weingart, Katelyn M Spillane, Cristian Manzoni, Daniele Brida, Gaia Tomasello, Giorgio Orlandi, Philipp Kukura, Richard A Mathies, et al. Conical intersection dynamics of the primary photoisomerization event in vision. *Nature*, 467(7314):440, 2010.
- [171] Thomas W Keal, Marius Wanko, and Walter Thiel. Assessment of semiempirical methods for the photoisome-

- risation of a protonated schiff base. *Theoretical Chemistry Accounts*, 123(1-2):145–156, 2009.
- [172] Jaroslaw J Szymczak, Mario Barbatti, and Hans Lischka. Is the photoinduced isomerization in retinal protonated schiff bases a single-or double-torsional process? *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(43):11907–11918, 2009.
- [173] AD McLachlan. A variational solution of the time-dependent schrodinger equation. *Molecular Physics*, 8(1):39–44, 1964.
- [174] Hans-Dieter Meyer and William H Miller. Analysis and extension of some recently proposed classical models for electronic degrees of freedom. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2272–2281, 1980.
- [175] Herman JC Berendsen and Janez Mavri. Quantum simulation of reaction dynamics by density matrix evolution. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(51):13464–13468, 1993.
- [176] Dominik Marx and Jürg Hutter. *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, 2009.
- [177] Xavier Andrade, Alberto Castro, David Zueco, JL Alonso, Pablo Echenique, Fernando Falceto, and Angel Rubio. Modified ehrenfest formalism for efficient large-scale ab initio molecular dynamics. *Journal of chemical theory and computation*, 5(4):728–742, 2009.
- [178] John B Delos. Theory of electronic transitions in slow atomic collisions. *Reviews of Modern Physics*, 53(2):287, 1981.

- [179] John B Delos, Walter R Thorson, and Stephen K Knudson. Semiclassical theory of inelastic collisions. i. classical picture and semiclassical formulation. *Physical Review A*, 6(2):709, 1972.
- [180] HD Meyer, CW McCurdy, and WH Miller. Classical model for electronic degrees of freedom in non-adiabatic collision processes. In *Physics of Electronic and Atomic Collisions: ICPEAC XI*, page 468, 1979.
- [181] John C Tully. Nonadiabatic processes in molecular collisions. In *Dynamics of molecular collisions*, pages 217–267. Springer, 1976.
- [182] Alberto Torres, Luciano R Prado, Grazielle Bortolini, and Luis GC Rego. Charge transfer driven structural relaxation in a push–pull azobenzene dye–semiconductor complex. *The journal of physical chemistry letters*, 9(20):5926–5933, 2018.
- [183] Luis G. C. Rego and Grazielle Bortolini. Modulating the photoisomerization mechanism of semiconductor-bound azobenzene-functionalized compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(9):5692–5698, 2019.
- [184] James E House. *Fundamentals of quantum chemistry*. Academic Press, 2003.
- [185] John P Lowe and Kirk Peterson. *Quantum chemistry*. Academic Press, 2011.
- [186] J Cerda and F Soria. Accurate and transferable extended hückel-type tight-binding parameters. *Physical Review B*, 61(12):7965, 2000.

- [187] Timothy E Stacey and Daniel C Fredrickson. Perceiving molecular themes in the structures and bonding of intermetallic phases: The role of hückel theory in an ab initio era. *Dalton Transactions*, 41(26):7801–7813, 2012.
- [188] Roald Hoffmann. How chemistry and physics meet in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 26(9):846–878, 1987.
- [189] Roald Hoffmann. A chemical and theoretical way to look at bonding on surfaces. *Reviews of modern Physics*, 60(3):601, 1988.
- [190] SP McGlynn et al. Introduction to applied quantum chemistry. 1972.
- [191] Roald Hoffmann. An extended hückel theory. i. hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 39(6):1397–1412, 1963.
- [192] Diego A Hoff and Luis GC Rego. *Modelling electron quantum dynamics in large molecular systems*, volume 10. RSC Publishing: London, 2013.
- [193] Wendy D Cornell, Piotr Cieplak, Christopher I Bayly, Ian R Gould, Kenneth M Merz, David M Ferguson, David C Spellmeyer, Thomas Fox, James W Caldwell, and Peter A Kollman. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 117(19):5179–5197, 1995.
- [194] William L Jorgensen, David S Maxwell, and Julian Tirado-Rives. Development and testing of the opl all-atom force field on conformational energetics and

- properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 118(45):11225–11236, 1996.
- [195] George A Kaminski, Richard A Friesner, Julian Tirado-Rives, and William L Jorgensen. Evaluation and reparametrization of the opls-aa force field for proteins via comparison with accurate quantum chemical calculations on peptides. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(28):6474–6487, 2001.
- [196] Bernard R Brooks, Robert E Bruccoleri, Barry D Olafson, David J States, S a Swaminathan, and Martin Karplus. Charmm: a program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *Journal of computational chemistry*, 4(2):187–217, 1983.
- [197] D Wolf, P Keblinski, SR Phillpot, and J Eggebrecht. Exact method for the simulation of coulombic systems by spherically truncated, pairwise r-1 summation. *The Journal of chemical physics*, 110(17):8254–8282, 1999.
- [198] Eleftherios E Gdoutos, Ravi Agrawal, and Horacio D Espinosa. Comparison of the ewald and wolf methods for modeling electrostatic interactions in nanowires. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 84(13):1541–1551, 2010.
- [199] Christopher J Fennell and J Daniel Gezelter. Is the ewald summation still necessary? pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics. *The Journal of chemical physics*, 124(23):234104, 2006.
- [200] Dieter Wolf. Reconstruction of nacl surfaces from a dipolar solution to the madelung problem. *Physical review letters*, 68(22):3315, 1992.

- [201] Pierfranco Demontis, Silvano Spanu, and Giuseppe B Suffritti. Application of the wolf method for the evaluation of coulombic interactions to complex condensed matter systems: Aluminosilicates and water. *The Journal of Chemical Physics*, 114(18):7980–7988, 2001.
- [202] Eleftherios E Gdoutos, Ravi Agrawal, and Horacio D Espinosa. Comparison of the ewald and wolf methods for modeling electrostatic interactions in nanowires. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 84(13):1541–1551, 2010.
- [203] Loup Verlet. Computer"experiments"on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1):98, 1967.
- [204] Karsten Krogh-Jespersen, Richard P. Rava, and Lionel Goodman. Potential energy surface of the 1b_{2u} excited state in benzene. mode forms and spectroscopic consequences. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(23):5503–5513, 1984.
- [205] Alexis L. Thompson and Todd J. Martinez. Time-resolved photoelectron spectroscopy from first principles: Excited state dynamics of benzene. *Faraday Discuss.*, 150:293–311, 2011.
- [206] PC Chen and YC Chieh. Azobenzene and stilbene: a computational study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 624(1):191–200, 2003.
- [207] Kateri H DuBay, Michelle Lynn Hall, Thomas F Hughes, Chuanjie Wu, David R Reichman, and Richard A Friesner. Accurate force field development for modeling conjugated polymers. *Journal of chemical theory and computation*, 8(11):4556–4569, 2012.

- [208] Philipp Kukura, David W McCamant, and Richard A Mathies. Femtosecond stimulated raman spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58:461–488, 2007.
- [209] Xiaopei Ci and Anne B Myers. A resonance raman study of solvent effects on the excited state potential surface of trans-stilbene. *Chemical Physics Letters*, 158(3-4):263–270, 1989.
- [210] David M Leitner, Benjamin Levine, Jason Quenneville, Todd J Martínez, and Peter G Wolynes. Quantum energy flow and trans-stilbene photoisomerization: an example of a non-rrkm reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(49):10706–10716, 2003.
- [211] Jason Quenneville and Todd J Martínez. Ab initio study of cis- trans photoisomerization in stilbene and ethylene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(6):829–837, 2003.
- [212] Lars V Schäfer, E Matthias Müller, Hermann E Gaub, and Helmut Grubmüller. Elastic properties of photoswitchable azobenzene polymers from molecular dynamics simulations. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(13):2232–2237, 2007.
- [213] Christina R Crecca and Adrian E Roitberg. Theoretical study of the isomerization mechanism of azobenzene and disubstituted azobenzene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(26):8188–8203, 2006.
- [214] Eric MM Tan, Saeed Amirjalayer, Szymon Smolarek, Alexander Vdovin, Francesco Zerbetto, and Wybren Jan Buma. Fast photodynamics of azobenzene

- probed by scanning excited-state potential energy surfaces using slow spectroscopy. *Nature communications*, 6:5860, 2015.
- [215] PJA Tijm, FJ Waller, and DM Brown. Methanol technology developments for the new millennium. *Applied Catalysis A: General*, 221(1):275–282, 2001.
- [216] George A Olah. Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18):2636–2639, 2005.
- [217] M Abraham, B Hess, D Spoel, and E Lindahl. Gromacs user manual version 5.0. 1. 2014. *There is no corresponding record for this reference*, 2015.
- [218] Luigi Creatini, Teresa Cusati, Giovanni Granucci, and Maurizio Persico. Photodynamics of azobenzene in a hindering environment. *Chemical Physics*, 347(1):492–502, 2008.
- [219] Cosimo Ciminelli, Giovanni Granucci, and Maurizio Persico. The photoisomerization of a peptidic derivative of azobenzene: A nonadiabatic dynamics simulation of a supramolecular system. *Chemical Physics*, 349(1):325–333, 2008.
- [220] Anzar Khan, Christian Kaiser, and Stefan Hecht. Prototype of a photoswitchable foldamer. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(12):1878–1881, 2006.
- [221] David Bléger, Tobias Liebig, Raphael Thiermann, Michael Maskos, Jürgen P Rabe, and Stefan Hecht. Light-orchestrated macromolecular “accordions”: Reversible photoinduced shrinking of rigid-rod polymers. *An-*

- gewandte Chemie International Edition*, 50(52):12559–12563, 2011.
- [222] Kevin G Yager and Christopher J Barrett. Novel photo-switching using azobenzene functional materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182(3):250–261, 2006.
- [223] Dina Gegiou, KA Muszkat, and Ernst Fischer. Temperature dependence of photoisomerization. vi. viscosity effect. *Journal of the American Chemical Society*, 90(1):12–18, 1968.
- [224] Chih-Wei Chang, Ying-Chih Lu, Tsai-Te Wang, and Eric Wei-Guang Diao. Photoisomerization dynamics of azobenzene in solution with s1 excitation: a femtosecond fluorescence anisotropy study. *Journal of the American Chemical Society*, 126(32):10109–10118, 2004.
- [225] Teresa Cusati, Giovanni Granucci, and Maurizio Persico. Photodynamics and time-resolved fluorescence of azobenzene in solution: a mixed quantum-classical simulation. *Journal of the American Chemical Society*, 133(13):5109–5123, 2011.
- [226] Robert R Birge and Lynn M Hubbard. Molecular dynamics of cis-trans isomerization in rhodopsin. *Journal of the American Chemical Society*, 102(7):2195–2205, 1980.
- [227] BH Green, TG Monger, RR Alfano, B Aton, and RH Callender. Cis-trans isomerisation in rhodopsin occurs in picoseconds. *Nature*, 269(5624):179, 1977.

- [228] Tchiya Rosenfeld, Barry Honig, Michael Ottolenghi, James Hurley, and Thomas G Ebrey. Cis-trans isomerization in the photochemistry of vision. *Pure and Applied Chemistry*, 49(3):341–351, 1977.
- [229] John L Spudich, Chii-Shen Yang, Kwang-Hwan Jung, and Elena N Spudich. Retinylidene proteins: structures and functions from archaea to humans. *Annual review of cell and developmental biology*, 16(1):365–392, 2000.
- [230] Yoshinori Shichida and Take Matsuyama. Evolution of opsins and phototransduction. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1531):2881–2895, 2009.
- [231] Tiffany M Schmidt, Shih-Kuo Chen, and Samer Hattar. Intrinsically photosensitive retinal ganglion cells: many subtypes, diverse functions. *Trends in neurosciences*, 34(11):572–580, 2011.
- [232] Albert L Lehninger, David L Nelson, and Michael M Cox. Lehninger: Princípios de bioquímica, 4a. *Edição, Editora Sarvier*, 2007.
- [233] Dieter Oesterhelt and Walther Stoeckenius. Rhodopsin-like protein from the purple membrane of halobacterium halobium. *Nature new biology*, 233(39):149, 1971.
- [234] Oliver P Ernst, David T Lodowski, Marcus Elstner, Peter Hegemann, Leonid S Brown, and Hideki Kandori. Microbial and animal rhodopsins: structures, functions, and molecular mechanisms. *Chemical reviews*, 114(1):126–163, 2013.
- [235] Jörg Soppa. Two hypotheses-one answer: Sequence comparison does not support an evolutionary link

- between halobacterial retinal proteins including bacteriorhodopsin and eukaryotic g-protein-coupled receptors. *FEBS letters*, 342(1):7–11, 1994.
- [236] Koji Nakanishi. Why 11-cis-retinal? *American Zoologist*, 31(3):479–489, 1991.
- [237] RS Liu and Alfred E Asato. The primary process of vision and the structure of bathorhodopsin: a mechanism for photoisomerization of polyenes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 82(2):259–263, 1985.
- [238] Arieh Warshel. Bicycle-pedal model for the first step in the vision process. *Nature*, 260(5553):679, 1976.
- [239] Gaia Tomasello, Gloria Olaso-González, Piero Altoe, Marco Stenta, Luis Serrano-Andrés, Manuela Merchán, Giorgio Orlandi, Andrea Bottoni, and Marco Garavelli. Electrostatic control of the photoisomerization efficiency and optical properties in visual pigments: On the role of counterion quenching. *Journal of the American Chemical Society*, 131(14):5172–5186, 2009.
- [240] HJA Dartnall. The photosensitivities of visual pigments in the presence of hydroxylamine. *Vision research*, 8(4):339–358, 1968.
- [241] James B Hurley, Thomas G Ebrey, Barry Honig, and Michael Ottolenghi. Temperature and wavelength effects on the photochemistry of rhodopsin, isorhodopsin, bacteriorhodopsin and their photoproducts. *Nature*, 270(5637):540, 1977.
- [242] Ute F Röhrig, Leonardo Guidoni, and Ursula Rothlisberger. Early steps of the intramolecular signal trans-

- duction in rhodopsin explored by molecular dynamics simulations. *Biochemistry*, 41(35):10799–10809, 2002.
- [243] Christopher I Bayly, Piotr Cieplak, Wendy Cornell, and Peter A Kollman. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the resp model. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(40):10269–10280, 1993.
- [244] Atsushi Yabushita, Takayoshi Kobayashi, and Motoyuki Tsuda. Time-resolved spectroscopy of ultrafast photoisomerization of octopus rhodopsin under photoexcitation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(6):1920–1926, 2012.
- [245] Hideki Kandori, Sinzi Matuoka, Yoshinori Shichida, Toru Yoshizawa, Masayoshi Ito, Kiyoshi Tsukida, Valeria Balogh-Nair, and Koji Nakanishi. Mechanism of isomerization of rhodopsin studied by use of 11-cis-locked rhodopsin analogs excited with a picosecond laser pulse. *Biochemistry*, 28(15):6460–6467, 1989.
- [246] RW Schoenlein, LA Peteanu, RA Mathies, and CV Shank. The first step in vision: femtosecond isomerization of rhodopsin. *Science*, 254(5030):412–415, 1991.
- [247] Linda A Peteanu, Robert W Schoenlein, Qing Wang, Richard A Mathies, and Charles V Shank. The first step in vision occurs in femtoseconds: complete blue and red spectral studies. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 90(24):11762–11766, 1993.
- [248] Philipp Kukura, David W McCamant, Sangwoon Yoon, Daniel B Wandschneider, and Richard A Mathies.

- Structural observation of the primary isomerization in vision with femtosecond-stimulated raman. *Science*, 310(5750):1006–1009, 2005.
- [249] Haik Chosrowjan, Noboru Mataga, Yutaka Shibata, Shuji Tachibanaki, Hideki Kandori, Yoshinori Shichida, Tetsuji Okada, and Tsutomu Kouyama. Rhodopsin emission in real time: a new aspect of the primary event in vision. *Journal of the American Chemical Society*, 120(37):9706–9707, 1998.
- [250] Arieh Warshel. Charge stabilization mechanism in the visual and purple membrane pigments. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 75(6):2558–2562, 1978.
- [251] M Garavelli, P Celani, F Bernardi, MA Robb, and M Olivucci. The c5h6nh2+ protonated Schiff base: an ab initio minimal model for retinal photoisomerization. *Journal of the American Chemical Society*, 119(29):6891–6901, 1997.
- [252] Igor Schapiro, Federico Melaccio, Elena N Laricheva, and Massimo Olivucci. Using the computer to understand the chemistry of conical intersections. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 10(6):867–886, 2011.
- [253] Marius Wanko, Michael Hoffmann, Thomas Fraunheim, and Marcus Elstner. Computational photochemistry of retinal proteins. *Journal of computer-aided molecular design*, 20(7-8):511–518, 2006.
- [254] Mirosława Poprawa-Smoluch, Jacob Baggerman, Hong Zhang, Huub PA Maas, Luisa De Cola, and Albert M Brouwer. Photoisomerization of disperse red 1 studied

- with transient absorption spectroscopy and quantum chemical calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(43):11926–11937, 2006.
- [255] David P Hoffman and Richard A Mathies. Photoexcited structural dynamics of an azobenzene analog 4-nitro-4'-dimethylamino-azobenzene from femtosecond stimulated raman. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(18):6298–6306, 2012.
- [256] B Schmidt, C Sobotta, S Malkmus, S Laimgruber, M Braun, W Zinth, and P Gilch. Femtosecond fluorescence and absorption dynamics of an azobenzene with a strong push-pull substitution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(20):4399–4404, 2004.
- [257] Christoph Nançoz, Giuseppe Licari, Joseph S Beckwith, Magnus Soederberg, Bogdan Dereka, Arnulf Rosspeintner, Oleksandr Yushchenko, Romain Letrun, Sabine Richert, Bernhard Lang, et al. Influence of the hydrogen-bond interactions on the excited-state dynamics of a push-pull azobenzene dye: the case of methyl orange. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(10):7254–7264, 2018.
- [258] Lei Zhang and Jacqueline M Cole. Tio2-assisted photoisomerization of azo dyes using self-assembled monolayers: case study on para-methyl red towards solar-cell applications. *ACS applied materials & interfaces*, 6(5):3742–3749, 2014.
- [259] M Sowmiya and K Senthilkumar. Opto-electronic and interfacial charge transfer properties of azobenzene dyes on anatase tio2 (001) surface—the effect of ancho-

- ring group. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 346:372–381, 2017.
- [260] Lei Zhang, Jacqueline M Cole, Paul G Waddell, Kian S Low, and Xiaogang Liu. Relating electron donor and carboxylic acid anchoring substitution effects in azo dyes to dye-sensitized solar cell performance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(11):1440–1452, 2013.
- [261] Evgenii Titov, Giovanni Granucci, Jan Philipp Goetze, Maurizio Persico, and Peter Saalfrank. Dynamics of azobenzene dimer photoisomerization: electronic and steric effects. *The journal of physical chemistry letters*, 7(18):3591–3596, 2016.
- [262] Valentina Cantatore, Giovanni Granucci, Guillaume Rousseau, Giancarlo Padula, and Maurizio Persico. Photoisomerization of self-assembled monolayers of azobiphenyls: Simulations highlight the role of packing and defects. *The journal of physical chemistry letters*, 7(19):4027–4031, 2016.
- [263] Cornelius Gahl, Roland Schmidt, Daniel Brete, Erik R McNellis, Wolfgang Freyer, Robert Carley, Karsten Reuter, and Martin Weinelt. Structure and excitonic coupling in self-assembled monolayers of azobenzene-functionalized alkanethiols. *Journal of the American Chemical Society*, 132(6):1831–1838, 2010.
- [264] Martin Wolf and Petra Tegeder. Reversible molecular switching at a metal surface: A case study of tert-butyl-azobenzene on au (1 1 1). *Surface Science*, 603(10-12):1506–1517, 2009.

- [265] Wesley R Browne and Ben L Feringa. Making molecular machines work. In *Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, pages 79–89. World Scientific, 2010.
- [266] V Marturano, V Ambrogi, NAG Bandeira, B Tylkowski, M Giamberini, and P Cerruti. Modeling of azobenzene-based compounds. *Physical Sciences Reviews*, 2(11), 2017.
- [267] Lei Zhang, Xiaogang Liu, Weifeng Rao, and Jingfa Li. Multilayer dye aggregation at dye/tio 2 interface via π ... π stacking and hydrogen bond and its impact on solar cell performance: A dft analysis. *Scientific reports*, 6:35893, 2016.
- [268] Lei Zhang and Jacqueline M Cole. Adsorption properties of p-methyl red monomeric-to-pentameric dye aggregates on anatase (101) titania surfaces: first-principles calculations of dye/tio2 photoanode interfaces for dye-sensitized solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 6(18):15760–15766, 2014.
- [269] Latha Venkataraman, Jennifer E Klare, Colin Nuckolls, Mark S Hybertsen, and Michael L Steigerwald. Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation. *Nature*, 442(7105):904, 2006.
- [270] Nandita Biswas and Siva Umaphathy. Study of solvent effects on the molecular structure and the reorganization energies of 4-nitro-4'-dimethylaminoazobenzene using resonance raman intensities. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32(6-7):471–480, 2001.
- [271] Nandita Biswas and Siva Umaphathy. Resonance raman study of the solvent dynamics for ultrafast charge trans-

- fer transition in 4-nitro-4'-dimethylamino-azobenzene. *The Journal of chemical physics*, 118(12):5526–5536, 2003.
- [272] Mohand Amarouche, FX Gadea, and J Durup. A proposal for the theoretical treatment of multi-electronic-state molecular dynamics: hemiquantal dynamics with the whole dim basis (hwd). a test on the evolution of excited ar³⁺ cluster ions. *Chemical Physics*, 130(1-3):145–157, 1989.
- [273] Göran Wahnström, Benny Carmeli, and Horia Metiu. The calculation of the thermal rate coefficient by a method combining classical and quantum mechanics. *The Journal of Chemical Physics*, 88(4):2478–2491, 1988.
- [274] Shin-Ichi Sawada, Abraham Nitzan, and Horia Metiu. Mean-trajectory approximation for charge-and energy-transfer processes at surfaces. *Physical Review B*, 32(2):851, 1985.
- [275] Z Kirson, RB Gerber, A Nitzan, and MA Ratner. Dynamics of metal electron excitation in atom-surface collisions: A quantum wave packet approach. *Surface Science*, 137(2-3):527–550, 1984.
- [276] David A Micha. A self-consistent eikonal treatment of electronic transitions in molecular collisions. *The Journal of Chemical Physics*, 78(12):7138–7145, 1983.
- [277] WH Miller and CW McCurdy. Classical trajectory model for electronically nonadiabatic collision phenomena. a classical analog for electronic degrees of freedom. *The Journal of Chemical Physics*, 69(11):5163–5173, 1978.

- [278] Messiah Albert. *Quantum Mechanics*, volume 1. John Wiley, New York, 1962.
- [279] Herbert Goldstein, Ch Poole, and J Safko. Classical mechanics addison-wesley. *Reading, MA*, page 426, 1980.
- [280] Lev Kantorovich. *Quantum theory of the solid state: an introduction*, volume 136. Springer Science & Business Media, 2004.
- [281] Mike P Allen and Dominic J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 1989.
- [282] Philippe H Hünenberger. Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations. In *Advanced computer simulation*, pages 105–149. Springer, 2005.
- [283] Shūichi Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics*, 52(2):255–268, 1984.
- [284] William G Hoover. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, 31(3):1695, 1985.
- [285] Robson Da Silva, Diego A Hoff, and Luis GC Rego. Coupled quantum-classical method for long range charge transfer: relevance of the nuclear motion to the quantum electron dynamics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(13):134206, 2015.
- [286] Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. version 1.1.1.
- [287] Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek, and Geoffrey R Hutchison. Avogadro: an advanced semantic chemical edi-

- tor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, 4(1):17, 2012.
- [288] James C Phillips, Rosemary Braun, Wei Wang, James Gumbart, Emad Tajkhorshid, Elizabeth Villa, Christophe Chipot, Robert D Skeel, Laxmikant Kale, and Klaus Schulten. Scalable molecular dynamics with namd. *Journal of computational chemistry*, 26(16):1781–1802, 2005.
- [289] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33–38, 1996.

APÊNDICE A

– Aproximação de campo médio

O método híbrido quântico/clássico mais largamente utilizado é a Teoria Semiclássica de Ehrenfest (TSE) [41]. Trata-se de um limite clássico de Hartree dependente do tempo ou do método de campo auto consistente dependente do tempo (TDSCF, do inglês Time-Dependent Self-Consistent Field). O TDSCF aproxima a função de onda total como um produto da função de onda de uma partícula rápida $[\phi(\mathbf{r}, t)]$ e da função de onda de uma partícula lenta $[\chi(\mathbf{R}, t)]$. Serão denotadas as variáveis rápidas (quântica) por \mathbf{r} e as lentas (clássicas) por \mathbf{R} . Assim:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \phi(\mathbf{r}, t)\chi(\mathbf{R}, t)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int^t E_r(t')dt'\right], \quad (\text{A.1})$$

onde $\phi(\mathbf{r}, t)$ e $\chi(\mathbf{R}, t)$ são normalizadas todo tempo t com respeito a integração sobre \mathbf{r} e \mathbf{R} , respectivamente. $E_r(t)$ é um fator de fase arbitrário, que consideramos [41], sendo:

$$E_r(t) = \iint \phi^*(\mathbf{r}, t)\chi^*(\mathbf{R}, t)H_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi(\mathbf{r}, t)\chi(\mathbf{R}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{R}, \quad (\text{A.2})$$

$E_r(t)$ é inserido com intuito de simplificar a equação final, mas como não depende explicitamente de \mathbf{r} ou \mathbf{R} ele pode

ser incorporado dentro de qualquer um dos termos para fazer a eq. (A.1) parecer um simples produto.

A Hamiltoniana que governa o sistema (partículas lentas e rápidas) é dado por:

$$\begin{aligned}
 H &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_{\mathbf{R}_I}^2}{M_I} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_i} + V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_{\mathbf{R}_I}^2}{M_I} + H_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) ,
 \end{aligned}
 \tag{A.3}$$

M_I é a massa da partícula lenta e m_i a massa da partícula rápida. $V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ inclui todos os termos de interação entre as partículas, $H_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a hamiltoniana do sistema com exceção do termo de energia cinética das partículas lentas, e é interpretada como a hamiltoniana responsável pelo movimento das partículas rápidas quando as lentas estão fixas em \mathbf{R} .

Substituindo a eq. (A.1), na equação de Schrödinger dependente do tempo e usando a Hamiltoniana descrita na eq. (A.3), obtemos

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\phi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int^t E_r(t') dt' \right] \right) = \\
 \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_{\mathbf{R}_I}^2}{M_I} + H_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \times \\
 \left(\phi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int^t E_r(t') dt' \right] \right) .
 \end{aligned}
 \tag{A.4}$$

Expandindo o lado esquerdo da equação (A.4)

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\phi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) e^\lambda \right) &= i\hbar \left(\phi(\mathbf{r}, t) e^\lambda \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{R}, t) \right) \\
&+ i\hbar \left(\chi(\mathbf{R}, t) e^\lambda \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{r}, t) \right) \quad (\text{A.5}) \\
&+ i\hbar \left(\chi(\mathbf{R}, t) \phi(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} e^\lambda \right) ,
\end{aligned}$$

com $\lambda = \frac{i}{\hbar} \int^t E_r(t') dt'$.

Procedendo de modo similar com o lado direito da eq. (A.4), e usando a definição de $H_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})$:

$$\begin{aligned}
\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_{R_I}^2}{M_I} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_i} + V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \left(\phi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) e^\lambda \right) &= \\
-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \left[\phi(\mathbf{r}, t) e^\lambda \left(\nabla_{R_I}^2 \chi(\mathbf{R}, t) \right) \right] & \\
-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left[\chi(\mathbf{R}, t) e^\lambda \left(\nabla_{r_i}^2 \phi(\mathbf{r}, t) \right) \right] & \\
+ V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left[\phi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) e^\lambda \right] . & \\
& (\text{A.6})
\end{aligned}$$

Multiplicando as equações (A.5) e (A.6), pela esquerda por $\chi^*(\mathbf{R}, t)$ e integrando para todo valor de \mathbf{R} , temos:

$$\begin{aligned}
i\hbar \int \chi(\mathbf{R}, t)^* \frac{\partial}{\partial t} \left(\phi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) e^\lambda \right) d\mathbf{R} = \\
i\hbar \left(\phi(\mathbf{r}, t) e^\lambda \right) \int \chi^*(\mathbf{R}, t) \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} \\
+ i\hbar \left(e^\lambda \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{r}, t) \right) - \left(\phi(\mathbf{r}, t) E_r(t) e^\lambda \right), \tag{A.7}
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
\int \chi^*(\mathbf{R}, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_{R_I}^2}{M_I} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_i} + V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \times \\
\left(\phi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) e^\lambda \right) d\mathbf{R} = \\
-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\phi(\mathbf{r}, t) e^\lambda}{M_I} \int \chi^*(\mathbf{R}, t) \left(\nabla_{R_I}^2 \chi(\mathbf{R}, t) \right) d\mathbf{R} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{e^\lambda}{m_i} \left(\nabla_{r_i}^2 \phi(\mathbf{r}, t) \right) \\
+ \left(\phi(\mathbf{r}, t) e^\lambda \right) \int \chi^*(\mathbf{R}, t) V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R}. \tag{A.8}
\end{aligned}$$

Igualando as eqs. (A.7) e (A.8)

$$\begin{aligned}
i\hbar \left(\phi(\mathbf{r}, t) e^\lambda \right) \int \chi^*(\mathbf{R}, t) \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} + i\hbar \left(e^\lambda \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{r}, t) \right) \\
- \left(\phi(\mathbf{r}, t) E_r(t) e^\lambda \right) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\phi(\mathbf{r}, t) e^\lambda}{M_I} \int \chi^*(\mathbf{R}, t) \left(\nabla_{R_I}^2 \chi(\mathbf{R}, t) \right) d\mathbf{R} \\
-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{e^\lambda}{m_i} \left(\nabla_{r_i}^2 \phi(\mathbf{r}, t) \right) + \left(\phi(\mathbf{r}, t) e^\lambda \right) \int \chi^*(\mathbf{R}, t) V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R}. \tag{A.9}
\end{aligned}$$

Manipulando algebricamente, obtemos uma equação de Schrödinger para as variáveis rápidas

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_{r_i}^2 \phi(\mathbf{r}, t) + E_r(t) \phi(\mathbf{r}, t) \\
 &+ \left\{ \int \chi^*(\mathbf{R}, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_{R_I}^2 + V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} \right\} \phi(\mathbf{r}, t) \\
 &\quad - i\hbar \left[\int \chi^*(\mathbf{R}, t) \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} \right] \phi(\mathbf{r}, t).
 \end{aligned} \tag{A.10}$$

Similarmente, partindo de (A.5) e (A.6), mas agora multiplicando pela esquerda por $\phi^*(\mathbf{r}, t)$, integrando para todo valor de \mathbf{r} e igualando-as, obtemos uma equação de Schrödinger para as variáveis lentas

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{R}, t) &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_{R_I}^2 \chi(\mathbf{R}, t) + E_r(t) \chi(\mathbf{R}, t) \\
 &+ \left\{ \int \phi^*(\mathbf{r}, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_{r_i}^2 + V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right\} \chi(\mathbf{R}, t) \\
 &\quad - i\hbar \left[\int \phi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right] \chi(\mathbf{R}, t).
 \end{aligned} \tag{A.11}$$

Note que porque assumimos que $\phi(\mathbf{r}, t)$ e $\chi(\mathbf{R}, t)$ são normalizados, as integrais que contem o termo de derivada temporal são puramente imaginárias. Multiplicando a eq. (A.11) pela esquerda por $\chi^*(\mathbf{R}, t)$ e integrando sobre todo campo de \mathbf{R} , obtemos

$$\begin{aligned}
i\hbar \int \chi^*(\mathbf{R}, t) \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \int \chi^*(\mathbf{R}, t) \nabla_{R_I}^2 \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} \\
&+ \iint \chi^*(\mathbf{R}, t) \phi^*(\mathbf{r}, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_{r_i}^2 + V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \times \\
&\chi(\mathbf{R}, t) \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{R} - i\hbar \left[\int \phi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right] + E_r(t).
\end{aligned} \tag{A.12}$$

Como o primeiro termo à direita do sinal de igual depende de \mathbf{r} , podemos incorporá-lo ao segundo termo para obter a Hamiltoniana do sistema

$$\begin{aligned}
i\hbar \int \chi^*(\mathbf{R}, t) \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} &= -i\hbar \left[\int \phi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right] + E_r(t) \\
&+ \iint \chi^*(\mathbf{R}, t) \phi^*(\mathbf{r}, t) H \chi(\mathbf{R}, t) \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{R}.
\end{aligned} \tag{A.13}$$

O último termo em (A.13) corresponde a energia do sistema, assim:

$$+i\hbar \int \chi^*(\mathbf{R}, t) \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + i\hbar \int \phi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} - E_r(t) = E \tag{A.14}$$

A mesma equação pode ser obtida se multiplicarmos a eq. (A.10) pela esquerda por $\phi^*(\mathbf{r}, t)$ e integrarmos sobre todo campo de \mathbf{r} . Para energia total E ser conservada, a derivada temporal da eq. (A.14) deve ser zero. Os fatores

derivativos podem ser especificados arbitrariamente, desde que satisfaçam a eq. (A.14). Na maioria das aplicações de TDSCF, esses fatores são escolhidos para que o resultado das equações de Schrödinger efetiva sejam simétricas em \mathbf{r} e \mathbf{R} . Para esse caso é mais conveniente escolher fatores de fase não simétricos. Nos definimos os fatores de fase derivativos como: [41, 136]

$$i\hbar \int \chi^*(\mathbf{R}, t) \frac{\partial \chi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} d\mathbf{R} = E, \quad (\text{A.15})$$

$$i\hbar \int \phi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} d\mathbf{r} = E_r. \quad (\text{A.16})$$

Assim a partir das definições acima, manipulamos a eq. (A.10)

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_{r_i}^2 \phi(\mathbf{r}, t) + E_r(t) \phi(\mathbf{r}, t) - E \phi(\mathbf{r}, t) \\ &+ \left\{ \int \chi^*(\mathbf{R}, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_{R_I}^2 + V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} \right\} \phi(\mathbf{r}, t) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_{r_i}^2 \phi(\mathbf{r}, t) + \\ &\left\{ \int \chi^*(\mathbf{R}, t) V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} \right\} \phi(\mathbf{r}, t) \\ &+ \left\{ \int \chi^*(\mathbf{R}, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_{R_I}^2 \right] \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} + E_r(t) - E \right\} \phi(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Utilizando a definição de E_r , da eq.(A.2), para manipular dentro das chaves do último termo da eq. acima para demonstrar que é nulo

$$\int \chi^*(\mathbf{R}, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_{R_I}^2 \right] \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} \\ + \iint \phi^*(\mathbf{r}, t) \chi^*(\mathbf{R}, t) H_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{R} - E = 0, \quad (\text{A.18})$$

como o primeiro termo independe de \mathbf{r} , podemos multiplicá-lo por $\int \phi^*(\mathbf{r}, t) \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$ e assim juntá-lo com o segundo termo

$$\underbrace{\iint \phi^*(\mathbf{r}, t) \chi^*(\mathbf{R}, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_{R_I}^2 + H_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \phi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{R}}_E - E = 0. \quad (\text{A.19})$$

Procedendo de maneira simular para (A.11) equação efetivas de Schrödinger para partículas rápidas e lentas serão:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_{r_i}^2 \phi(\mathbf{r}, t) + \\ \left\{ \int \chi^*(\mathbf{R}, t) V_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} \right\} \phi(\mathbf{r}, t), \quad (\text{A.20})$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{R}, t) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_{R_I}^2 \chi(\mathbf{R}, t) + \left\{ \int \phi^*(\mathbf{r}, t) H_r \phi(\mathbf{r}, t) \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right\} \chi(\mathbf{R}, t). \quad (\text{A.21})$$

As equações (A.20) e (A.21) são as básicas do método TDSCF. As partículas rápidas movem-se no campo médio das lentas, e vice-versa. O acoplamento entre os graus de liberdades está incluído em ambas as equações em forma de média.

O método de Ehrenfest é derivado de uma clássico limite da equação (A.21). Isso pode ser realizado utilizando várias técnicas [173, 175, 272–277]. Esse desenvolvimento segue o descrito na referência [278]. A função de onda das partículas lentas é fatorada em amplitude e termos de fase:

$$\chi(\mathbf{R}, t) = A(\mathbf{R}, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t) \right], \quad (\text{A.22})$$

onde $A(\mathbf{R}, t)$ e $S(\mathbf{R}, t)$ são tidas como valores reais. Subst. a eq. (A.22) em (A.21)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(A(\mathbf{R}, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t) \right] \right) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_{R_I}^2 \left(A(\mathbf{R}, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t) \right] \right) + \int \phi^*(\mathbf{r}, t) \mathcal{H}_r \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \left(A(\mathbf{R}, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t) \right] \right). \quad (\text{A.23})$$

Trabalhando com o termo a esquerda, e fazendo $\Gamma(\mathbf{R}, t) = \exp[(i/\hbar)S(\mathbf{R}, t)]$.

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (A(\mathbf{R}, t)\Gamma(\mathbf{R}, t)) &= i\hbar A(\mathbf{R}, t) \frac{\partial}{\partial t} \Gamma(\mathbf{R}, t) + \\
 &\quad i\hbar \Gamma(\mathbf{R}, t) \frac{\partial}{\partial t} A(\mathbf{R}, t) \\
 &= -A(\mathbf{R}, t)\Gamma(\mathbf{R}, t) \frac{\partial}{\partial t} S(\mathbf{R}, t) + \\
 &\quad i\hbar \Gamma(\mathbf{R}, t) \frac{\partial}{\partial t} A(\mathbf{R}, t).
 \end{aligned} \tag{A.24}$$

Agora trabalhando com o primeiro termo no lado esquerdo de (A.23)

$$\begin{aligned}
 &-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_{R_I}^2 [A(\mathbf{R}, t)\Gamma(\mathbf{R}, t)] \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_{R_I} \{ [\nabla_{R_I} A(\mathbf{R}, t)] \Gamma(\mathbf{R}, t) + A(\mathbf{R}, t) [\nabla_{R_I} \Gamma(\mathbf{R}, t)] \} \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \{ [\nabla_{R_I}^2 A(\mathbf{R}, t)] \Gamma(\mathbf{R}, t) \\
 &\quad + 2 \frac{i}{\hbar} [\nabla_{R_I} A(\mathbf{R}, t)] [\nabla_{R_I} S(\mathbf{R}, t)] \Gamma(\mathbf{R}, t) \\
 &\quad + \frac{i}{\hbar} A(\mathbf{R}, t) [\nabla_{R_I}^2 S(\mathbf{R}, t)] \Gamma(\mathbf{R}, t) \\
 &\quad - \frac{A(\mathbf{R}, t)}{\hbar^2} [\nabla_{R_I} S(\mathbf{R}, t)]^2 \Gamma(\mathbf{R}, t) \}.
 \end{aligned} \tag{A.25}$$

Substituindo em (A.23)

$$\begin{aligned}
& -A(\mathbf{R}, t)\Gamma(\mathbf{R}, t)\frac{\partial}{\partial t}S(\mathbf{R}, t) + i\hbar \Gamma(\mathbf{R}, t)\frac{\partial}{\partial t}A(\mathbf{R}, t) = \\
& \quad -\frac{\hbar^2}{2}\sum_I\frac{1}{M_I}\{[\nabla_{R_I}^2 A(\mathbf{R}, t)]\Gamma(\mathbf{R}, t) \\
& \quad + 2\frac{i}{\hbar}[\nabla_{R_I} A(\mathbf{R}, t)][\nabla_{R_I} S(\mathbf{R}, t)]\Gamma(\mathbf{R}, t) \\
& \quad + \frac{i}{\hbar}A(\mathbf{R}, t)(\nabla_{R_I}^2 S(\mathbf{R}, t))\Gamma(\mathbf{R}, t) \\
& \quad - \frac{A(\mathbf{R}, t)}{\hbar^2}(\nabla_{R_I} S(\mathbf{R}, t))^2\Gamma(\mathbf{R}, t)\} \\
& \quad + \left\{\int\phi^*(\mathbf{r}, t)\mathcal{H}_r\phi(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}\right\}(A(\mathbf{R}, t)\Gamma(\mathbf{R}, t)).
\end{aligned} \tag{A.26}$$

Simplificando o termo $\Gamma(\mathbf{R}, t)$,

$$\begin{aligned}
& -A(\mathbf{R}, t)\frac{\partial}{\partial t}S(\mathbf{R}, t) + i\hbar \frac{\partial}{\partial t}A(\mathbf{R}, t) = \\
& \quad -\frac{\hbar^2}{2}\sum_I\frac{1}{M_I}\{[\nabla_{R_I}^2 A(\mathbf{R}, t)] + 2\frac{i}{\hbar}[\nabla_{R_I} A(\mathbf{R}, t)][\nabla_{R_I} S(\mathbf{R}, t)] \\
& \quad + \frac{i}{\hbar}A(\mathbf{R}, t)(\nabla_{R_I}^2 S(\mathbf{R}, t)) - \frac{A(\mathbf{R}, t)}{\hbar^2}(\nabla_{R_I} S(\mathbf{R}, t))^2\} \\
& \quad + \left\{\int\phi^*(\mathbf{r}, t)\mathcal{H}_r\phi(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}\right\}A(\mathbf{R}, t).
\end{aligned} \tag{A.27}$$

Separando em termos reais e imaginários, temos respectivamente:

$$\begin{aligned}
-A(\mathbf{R}, t) \frac{\partial}{\partial t} S(\mathbf{R}, t) &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \left\{ \frac{1}{M_I} [\nabla_{R_I}^2 A(\mathbf{R}, t)] \right. \\
&\quad \left. - \frac{A(\mathbf{R}, t)}{\hbar^2} [\nabla_{R_I} S(\mathbf{R}, t)]^2 \right\} + \left\{ \int \phi^*(\mathbf{r}, t) \mathcal{H}_r \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right\} A(\mathbf{R}, t),
\end{aligned} \tag{A.28}$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A(\mathbf{R}, t) &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \left\{ \frac{2i}{\hbar} [\nabla_{R_I} A(\mathbf{R}, t)] [\nabla_{R_I} S(\mathbf{R}, t)] \right. \\
&\quad \left. - \frac{i}{\hbar} A(\mathbf{R}, t) [\nabla_{R_I}^2 S(\mathbf{R}, t)] \right\}.
\end{aligned} \tag{A.29}$$

Dividindo a equação (A.28) por $-A(\mathbf{R}, t)$ e (A.29) por $i\hbar$:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} S(\mathbf{R}, t) + \sum_I \frac{1}{2M_I} [\nabla_{R_I} S(\mathbf{R}, t)]^2 + \left\{ \int \phi^*(\mathbf{r}, t) \mathcal{H}_r \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right\} = \\
\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \frac{\nabla_{R_I}^2 A(\mathbf{R}, t)}{A(\mathbf{R}, t)},
\end{aligned} \tag{A.30}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} A(\mathbf{R}, t) + \sum_I \frac{1}{M_I} + [\nabla_{R_I} A(\mathbf{R}, t)] [\nabla_{R_I} S(\mathbf{R}, t)] \\
+ \sum_I \frac{1}{2M_I} A(\mathbf{R}, t) [\nabla_{R_I}^2 S(\mathbf{R}, t)] = 0.
\end{aligned} \tag{A.31}$$

O limite clássico é obtido fazendo $\hbar \rightarrow 0$ no lado direito da eq. (A.30), produzindo a equação de Hamilton-Jacobi [279]:

$$\frac{\partial}{\partial t} S(\mathbf{R}, t) + \sum_I \frac{1}{2M_I} [\nabla_{R_I} S(\mathbf{R}, t)]^2 + \left\{ \int \phi^*(\mathbf{r}, t) \mathcal{H}_r \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right\} = 0. \quad (\text{A.32})$$

As equações (A.31) e (A.32) descrevem um fluido de partículas clássicas multidimensional com trajetórias independentes movendo-se na média do potencial das partículas rápidas. Essas expressões equivalem as equações de movimento de Newton, uma vez que as equação de Hamilton-Jacobi e Newton são equivalentes:

$$\frac{d\mathbf{p}_I}{dt} = -\nabla_{R_I} \left[\int \phi^*(\mathbf{r}, t) H_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right], \quad (\text{A.33})$$

onde a eq. (A.31) expressa o fluxo de continuidade.

A equação (A.36) não é suficiente para definir o limite clássico. Observamos na equação (A.20) que a função de onda das partículas rápidas é expressa também em termos da função de onda das partículas lentas. Utilizando a aproximação clássica usual, representamos $\chi(\mathbf{R}, t)$ na equação (A.20) como uma função delta na posição clássica, assim ela torna-se:

$$i\hbar \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} = H_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t). \quad (\text{A.34})$$

Com essa aproximação \mathbf{R} aparece explicitamente na equação de movimento das partículas rápidas, assim passa a

existir uma de dependência em \mathbf{R} na função de onda $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$, que devemos incluir também na expressão que representa o movimento das partículas lentas, eq. (A.33).

$$\frac{d\mathbf{p}_I}{dt} = -\nabla_{R_I} \left[\int \phi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) H_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) d\mathbf{r} \right]. \quad (\text{A.35})$$

Utilizando o teorema de Hellmann-Feynman, reescrevemos a eq. (A.35) como

$$\frac{d\mathbf{p}_I}{dt} = - \int \phi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) [\nabla_{R_I} H_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.36})$$

Por fim, as equações (A.36) e (A.34) define o método de Ehrenfest.

APÊNDICE B – Método de propagação de onda AO/MO

A evolução temporal do pacote de ondas ocorre em etapas. Inicialmente ele evolui temporalmente durante um intervalo de tempo δt através do operador adiabático $\hat{U}_{AD}^{(n)}(\delta t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_n\delta t\right]$, como na Figura 49. Durante o intervalo de tempo $\delta t = t_{n+1} - t_n$ consideramos o Hamiltoniano $H_n \equiv H(t_n)$ constante no tempo.

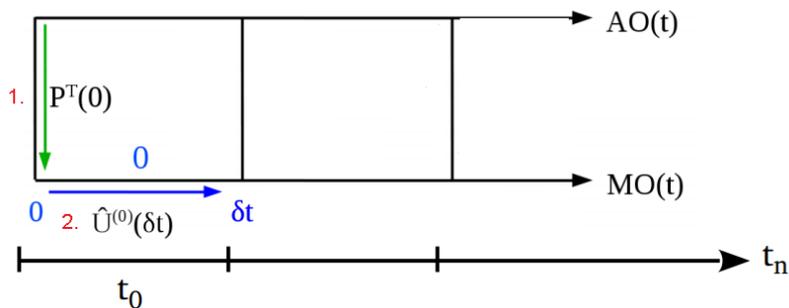


Figura 49 – Primeira etapa da integração numérica: evolução temporal do pacote de ondas na base molecular. Os coeficientes moleculares, C_ϕ , são alterados ao aplicarmos o operador adiabático de evolução temporal, $\hat{U}_{AD}^{(n)}(\delta t)$, como indicado pela seta azul. Para essa etapa é imprescindível que a função de onda esteja escrita em termos dos MO, caso contrário é necessária uma mudança nas bases, indicada pela seta verde.

Durante esse intervalo de tempo muito curto ($\delta t \ll$

$\omega_{\text{núcleo}}^{-1}$) os núcleos são considerados estáticos.

Para aplicar o operador de evolução temporal \hat{U}_{AD} , a função de onda deve estar escrita na base molecular, pois os orbitais moleculares são autofunções deste operador. Caso a função de onda esteja escrita na base AO aplicamos o projetor $\hat{P}^T = \sum_{\alpha\phi} |\phi\rangle Q_{\alpha}^{\phi T} \langle\alpha|$ no pacote de ondas escrito inicialmente na base localizada, conforme eq. (B.1). Caso contrário começamos, a evolução, direto pela eq. (B.2).

$$\begin{aligned}
 |\Psi(0)\rangle &= \sum_{\beta} A_{\beta}(0) |\beta^{(0)}\rangle \\
 &= \underbrace{\sum_{\alpha,\phi} |\phi^{(0)}\rangle Q_{\alpha}^{\phi(0) T} \langle\alpha^{(0)}|}_{\hat{P}^T} \sum_{\beta} A_{\beta}(0) |\beta^{(0)}\rangle \\
 &= \sum_{\alpha,\beta,\phi} Q_{\alpha}^{\phi(0) T} A_{\beta}(0) \langle\alpha^{(0)}|\beta^{(0)}\rangle |\phi^{(0)}\rangle \\
 &= \sum_{\alpha,\beta,\phi} Q_{\alpha}^{\phi(0) T} S_{\alpha\beta}^T A_{\beta}(0) |\phi^{(0)}\rangle \\
 &= \sum_{\phi} \sum_{\alpha,\beta} (S_{\alpha\beta} Q_{\alpha}^{\phi(0) T}) A_{\beta}(0) |\phi^{(0)}\rangle \\
 &= \sum_{\phi} C_{\phi}(0) |\phi^{(0)}\rangle ,
 \end{aligned} \tag{B.1}$$

com $C_{\phi}(0) = \sum_{\alpha,\beta} (S_{\alpha\beta} Q_{\alpha}^{\phi(0) T}) A_{\beta}(0)$.

Estando $|\Psi\rangle$ escrito na base molecular podemos aplicar o operador de evolução temporal $\hat{U}_{AD}^{(0)}(\delta t)$:

$$\begin{aligned}
|\Psi(t + \delta t)\rangle &= \hat{U}_{AD}^{(0)}(\delta t) |\Psi(0)\rangle \\
&= \left(e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \delta t} \right) \left(\sum_{\phi} C_{\phi}^{(0)}(0) |\phi^{(0)}\rangle \right) \quad (\text{B.2}) \\
&= \sum_{\phi} C_{\phi}^{(0)}(\delta t) |\phi^{(0)}\rangle,
\end{aligned}$$

com $C_{\phi}^{(0)}(\delta t) = C_{\phi}^{(0)}(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 \delta t}$ e \hat{H}_0 , correspondente à geometria inicial da molécula.

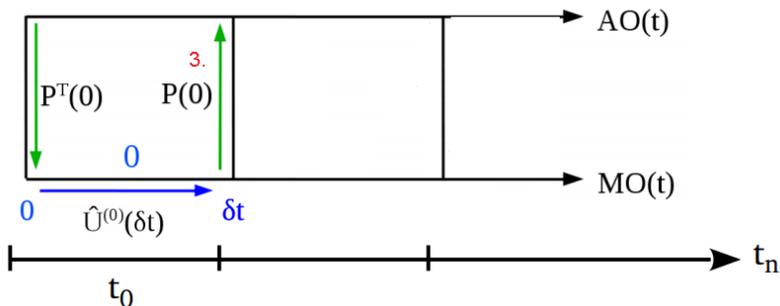


Figura 50 – Segunda etapa da integração numérica: mudança do pacote de ondas da base MO para AO, processo indicado pela seta verde apontando para cima. A terceira etapa requer a função de onda descrita em termos da base localizada.

O próximo passo é projetar a função de onda na base atômica, como na Figura 50, para considerar os efeitos de espalhamento não-adiabáticos causados pelo movimento nuclear. Para realizar essa mudança de base aplicamos o projetor $\hat{P} = \sum_{\beta\varphi} |\beta\rangle Q_{\beta}^{\varphi} \langle\varphi|$, conforme a eq. (B.3)

$$\begin{aligned}
|\Psi(t + \delta t)\rangle &= \underbrace{\sum_{\beta\varphi} |\beta^{(0)}\rangle Q_{\beta}^{\varphi^{(0)}} \langle\varphi^{(0)}|}_{\tilde{P}} \sum_{\phi} C_{\phi}^{(0)}(\delta t) |\phi^{(0)}\rangle \\
&= \sum_{\phi,\beta,\varphi} C_{\phi}^{(0)}(\delta t) Q_{\beta}^{\varphi^{(0)}} \underbrace{\langle\varphi^{(0)}|\phi^{(0)}\rangle}_{\delta_{\phi\varphi}} |\beta^{(0)}\rangle \\
&= \sum_{\beta} \sum_{\phi} Q_{\beta}^{\phi^{(0)}} C_{\phi}^{(0)}(\delta t) |\beta^{(0)}\rangle \\
&= \sum_{\beta} A_{\beta}^{(0)}(\delta t) |\beta^{(0)}\rangle ,
\end{aligned} \tag{B.3}$$

com $A_{\beta}^{(0)}(\delta t) = \sum_{\phi} Q_{\beta}^{\phi^{(0)}} C_{\phi}^{(0)}(\delta t)$.

Quando os núcleos se movimentam, as coordenadas dos centros dos orbitais atômicos mudam. Portanto, quando o sistema avança para a próxima configuração estrutural, $H_n \rightarrow H_{n+1}$, aplicamos a aproximação quasi-estática para a base localizada, como na Figura 51, pois, o intervalo de tempo δt é muito curto e os deslocamentos nucleares muito pequenos.

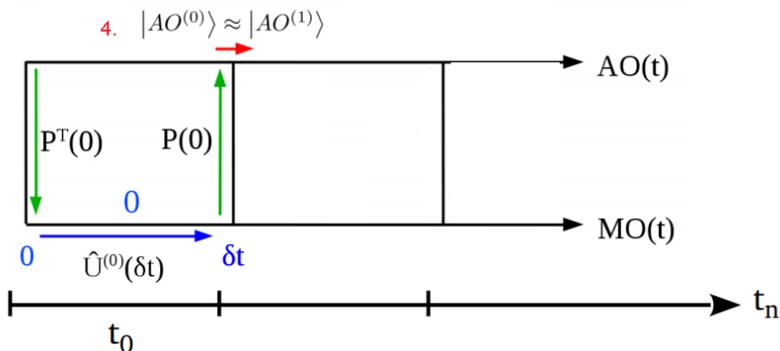


Figura 51 – Terceira etapa da integração numérica: aproximação quasi-estática na base atômica. Os núcleos se movimentam resultando em uma alteração estrutura no sistema, o hamiltoniano eletrônico também se altera e o conjunto de base AO evolui no tempo.

Aproximação quasi-estática na base atômica consiste em:

$$\begin{aligned} |\beta^{(n+1)}\rangle &\approx |\beta^{(n)}\rangle + \frac{d\mathbf{R}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} |\beta^{(n)}\rangle \delta t \\ &\approx |\beta^{(n)}\rangle + (\mathbf{v}\delta t) \cdot \nabla_{\mathbf{R}} |\beta^{(n)}\rangle . \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Por exemplo, considerando um orbital do tipo STO esférico, com simetria s , $\beta^{(n)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = N e^{\zeta|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}$, temos:

$$|\beta^{(n+1)}\rangle \approx |\beta^{(n)}\rangle + (\mathbf{v}\delta t) \cdot \left(\zeta \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right) |\beta^{(n)}\rangle = [1 + (\mathbf{v}\delta t)\zeta] |\beta^{(n)}\rangle , \quad (\text{B.5})$$

onde $\mathbf{v}\delta t$ é o deslocamento do núcleo em um intervalo de tempo típico $\delta t = 0,05$ fs. Isso implica em um deslocamento

nuclear $v\delta t \ll 1 \text{ \AA}$. Para o orbital esférico $\zeta \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$, de modo que $v\delta t\zeta \ll 1$. Portanto, $|\beta^{(n+1)}\rangle \approx |\beta^{(n)}\rangle$.

Assim, os coeficientes do pacote de ondas são transferidos rigidamente (quasi-estaticamente) para nova configuração molecular

$$|\Psi(t + \delta t)\rangle = \sum_{\beta} A_{\beta}^{(0)}(\delta t) |\beta^{(0)}\rangle \approx \sum_{\beta} A_{\beta}^{(0)}(\delta t) |\beta^{(1)}\rangle . \quad (\text{B.6})$$

O superíndice (0) indica o pacote de ondas construído de acordo com a estrutura inicial do sistema e o superíndice (1) indica o pacote de ondas construído com a estrutura do sistema no instante seguinte, e assim por diante.

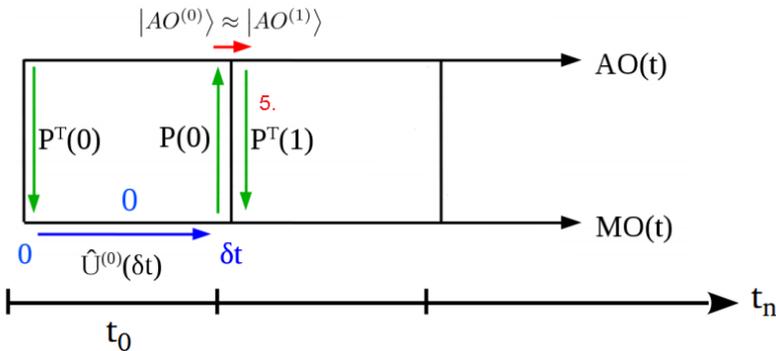


Figura 52 – Última etapa da integração numérica: Mudança do pacote de onda da base atômica para base molecular, indicada na figura pela seta verde para baixo.

Devemos retornar à base molecular, como na Figura 52, para poder evoluir temporalmente o pacote de ondas por um novo intervalo δt . Para isso aplicamos o projetor $[\hat{P}^{(1)}]^T$,

$$\begin{aligned}
|\Psi(t + \delta t)\rangle &= [\hat{P}^{(1)}]^T \sum_{\beta} A_{\beta}^{(0)}(\delta t) |\beta^{(1)}\rangle \\
&= \sum_{\beta} A_{\beta}^{(0)}(\delta t) \left(\sum_{\alpha\phi} |\phi^{(1)}\rangle Q_{\alpha}^{\phi(1)} \langle \alpha^{(1)}| \right) |\beta^{(1)}\rangle .
\end{aligned} \tag{B.7}$$

Lembrando que $A_{\beta}^{(0)}(\delta t) = \sum_{\phi} Q_{\beta}^{\phi(0)} C_{\phi}^{(0)}(\delta t)$, obtemos:

$$\begin{aligned}
|\Psi(t + \delta t)\rangle &= \sum_{\beta\phi} Q_{\beta}^{\phi(0)} C_{\phi}^{(0)}(\delta t) \left(\sum_{\alpha\phi} |\phi^{(1)}\rangle Q_{\alpha}^{\phi(1)} \langle \alpha^{(1)}| \right) |\beta^{(1)}\rangle \\
&= \sum_{\phi} \left\{ \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha}^{\phi(1)} S_{\alpha\beta} Q_{\beta}^{\phi(0)} \right\} C_{\phi}^{(0)}(\delta t) |\phi^{(1)}\rangle .
\end{aligned} \tag{B.8}$$

Note que $\Omega_{\phi} = \sum_{\alpha,\beta} Q_{\alpha}^{\phi(1)} S_{\alpha\beta} Q_{\beta}^{\phi(0)} = \langle \phi^{(1)} | \phi^{(0)} \rangle$ descreve o espalhamento não-adiabático, pois produz a mistura dos estados adiabáticos $\phi^{(0)}$ e $\phi^{(1)}$. Então:

$$\begin{aligned}
|\Psi(t + \delta t)\rangle &= \sum_{\phi} \Omega_{\phi} C_{\phi}^{(0)}(\delta t) |\phi^{(1)}\rangle \\
&= \sum_{\phi} Q_{\phi}^{(1)} |\phi^{(1)}\rangle ,
\end{aligned} \tag{B.9}$$

com $Q_{\phi}^{(1)} = \Omega_{\phi} C_{\phi}^{(0)}$.

O efeito não-adiabático pode ser descrito pelo operador $\hat{U}_{NA}^{(n)}(\delta t) = [\hat{P}^{(n+1)}]^T \hat{P}^{(n)}$. Assim, a propagação completa através do passo δt , etapas de 1 a 4, podem ser realizadas e

resumidas como:

$$\begin{aligned}
 |\Psi(t + [n + 1]\delta t)\rangle &= \hat{U}_{NA}^{(n)}(\delta t) \hat{U}_{AD}^{(n)}(\delta t) |\Psi(t + n\delta t)\rangle \\
 &= [\hat{P}^{(n+1)}]^T \hat{P}^{(n)} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{(n)} \delta t\right] |\Psi(t + n\delta t)\rangle, \tag{B.10}
 \end{aligned}$$

com $n \geq 0$.

O processo é repetido por todo restante da simulação, acrescentando um δt a cada passo, e considerando o operador evolução temporal o hamiltoniano que descreve a configuração molecular naquele instante.

APÊNDICE C – Campo de forças CHARMM

A forma da função de energia potencial utilizada no campo de forças CHARMM¹ é:

$$\begin{aligned}
 V = & \sum_{\text{ligações}} k_b(b - b_0)^2 + \sum_{\text{ângulos}} k_\theta(\theta - \theta_0)^2 \\
 & + \sum_{\text{diedros}} k_\phi [a + \cos(n\phi + \delta)] \\
 & + \sum_{\text{impróprios}} k_\omega(\omega - \omega_0)^2 + \sum_{\text{Urey-Bradley}} k_u(u - u_0)^2 \\
 & + \sum_{\text{não-ligados}} \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} + \epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right],
 \end{aligned} \tag{C.1}$$

O primeiro termo na função de energia considera a variação no comprimento de ligação. Nesse caso, k_b é a constante de ligação e $b - b_0$ é a mudança no comprimento de ligação.

Em segundo, na equação temos o termo que representa os ângulos de ligação, onde k_θ é a constante de força angular e $\theta - \theta_0$ é a mudança do ângulo da ligação em relação à geometria de equilíbrio.

O terceiro termo é para os diedros, onde k_ϕ é a constante de força dos diedros, n é a multiplicidade da função, ϕ

¹ Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics

é o ângulo do diedro e δ é o deslocamento de fase.

Por sua vez, o quarto termo considera os diedros impróprios que estão fora do plano; k_ω é a constante de força e $\omega - \omega_0$ é quanto o ângulo está fora do plano de referência.

O componente Urey-Bradley representa o quinto termo, onde k_u é a respectiva constante de força e u é a distância entre os átomos 1,3 no potencial harmônico (primeiro termo).

Interações não-ligantes entre os pares de átomos são representadas pelos termos restantes, e são semelhantes aos termos não ligantes presentes no campo de força OPLS.

Todos as constantes de valores de referência presentes no campo de força são fornecidos pelos arquivos de entrada.

APÊNDICE D – Cálculo da força de Hellmann-Feynman-Pulay

A força de Hellmann-Feynman que atua no átomo N é definida como:

$$\mathbf{F}_N = -\nabla_{\mathbf{R}_N} V_{EH} \left[\Psi^{el}(r; \mathbf{R}, t), \Psi^{hl}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \right] . \quad (\text{D.1})$$

Para obtermos uma expressão analítica para essa força consideramos os pacotes de ondas escritos na base adiabática,

$$|\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)\rangle = \sum_{\phi} C_{\phi} |\phi\rangle . \quad (\text{D.2})$$

Lembramos que a equação de Schrödinger dependente do tempo nessa base é escrita como:

$$\frac{d}{dt} C_{\phi}(t) + \sum_{\varphi} C_{\varphi}(t) \left\langle \phi(t) \left| \frac{d}{dt} \varphi(t) \right\rangle + \frac{i}{\hbar} C_{\phi}(t) E_{\phi}(t) = 0 . \quad (\text{D.3})$$

Note que $|\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)\rangle$ é um estado qualquer não estacionário. Portanto $E = \langle \Psi | \hat{H}(\{\mathbf{R}\}) | \Psi \rangle$ não é a energia variacional, assim calculamos:

$$\begin{aligned}
\nabla_{\mathbf{R}_N} E &= \frac{d}{d\mathbf{R}_N} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\
&= \frac{d}{d\mathbf{R}_N} \sum_{\phi, \varphi} C_\phi^* \langle \phi | \hat{H} | \varphi \rangle C_\varphi \\
&= \sum_{\phi, \varphi} \frac{dC_\phi^*}{d\mathbf{R}_N} C_\varphi \langle \phi | \hat{H} | \varphi \rangle + \sum_{\phi, \varphi} C_\phi^* C_\varphi \frac{d\langle \phi | \hat{H} | \varphi \rangle}{d\mathbf{R}_N} \\
&\quad + \sum_{\phi, \varphi} C_\phi^* \frac{dC_\varphi}{d\mathbf{R}_N} \langle \phi | \hat{H} | \varphi \rangle \\
&= \sum_{\phi, \varphi} C_\phi^* C_\varphi \frac{dE_\varphi \delta_{\phi, \varphi}}{d\mathbf{R}_N} + \sum_{\phi, \varphi} \frac{dC_\phi^*}{d\mathbf{R}_N} C_\varphi E_\varphi \delta_{\phi, \varphi} \\
&\quad + \sum_{\phi, \varphi} C_\phi^* \frac{dC_\varphi}{d\mathbf{R}_N} E_\varphi \delta_{\phi, \varphi} \\
&= \sum_{\phi} |C_\phi|^2 \frac{dE_\phi}{d\mathbf{R}_N} + \sum_{\phi} E_\phi \left(\frac{dC_\phi^*}{d\mathbf{R}_N} C_\phi + C_\phi^* \frac{dC_\phi}{d\mathbf{R}_N} \right). \tag{D.4}
\end{aligned}$$

Assim, podemos definir a força no átomo N como:

$$\mathbf{F} = -\nabla_{\mathbf{R}_N} E = - \sum_{\phi} |C_\phi|^2 \frac{dE_\phi}{d\mathbf{R}_N} - \sum_{\phi} E_\phi \left(\frac{dC_\phi^*}{d\mathbf{R}_N} C_\phi + C_\phi^* \frac{dC_\phi}{d\mathbf{R}_N} \right). \tag{D.5}$$

A força descrita na eq. (D.5) é composta por um termo adiabático, primeiro termo à direita, que não considera transições entre diferentes superfícies de energia potencial (PES) e por um termo não-adiabático responsável por induzir transições entre PES distintas, segundo termo à direita.

Como os orbitais moleculares são escritos a partir da

combinação linear dos orbitais atômicos, isto é, $|\phi\rangle = \sum_{\beta} Q_{\beta}^{\phi} |\beta\rangle$, podemos escrever a derivada do primeiro termo na equação acima como:

$$\frac{dE_{\phi}}{d\mathbf{R}_N} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_N} \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_N} \sum_{\alpha, \beta} Q_{\alpha}^{\phi} \langle \alpha | \hat{H} | \beta \rangle Q_{\beta}^{\phi}. \quad (\text{D.6})$$

Mas, $\langle \alpha | \hat{H} | \beta \rangle$ é o elemento de matriz $H_{\alpha\beta}$ do Hamiltoniano de Hückel Estendido, e pode ser escrito como $H_{\alpha\beta} = \xi_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}$, com $\xi_{\alpha\beta} = K_{\alpha\beta}(H_{\alpha\alpha} + H_{\beta\beta})/2$, sem dependência em \mathbf{R}_N . Assim,

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\phi}}{\partial \mathbf{R}_N} &= \sum_{\alpha, \beta} \xi_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_N} (Q_{\alpha}^{\phi} S_{\alpha\beta} Q_{\beta}^{\phi}) \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \xi_{\alpha\beta} Q_{\alpha}^{\phi} \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{R}_N} Q_{\beta}^{\phi} + \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial Q_{\alpha}^{\phi}}{\partial \mathbf{R}_N} \xi_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} Q_{\beta}^{\phi} \\ &\quad + \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha}^{\phi} \xi_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} \frac{\partial Q_{\beta}^{\phi}}{\partial \mathbf{R}_N}. \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

O primeiro termo é a expressão original de Hellmann-Feynman para a força, os outros termos são os termos de Pulay [280], pois os coeficientes Q_{α}^{ϕ} e Q_{β}^{ϕ} também dependem da geometria da molécula.

Com o auxílio da equação de autovalores escrita em termos do AOs, $\sum_{\alpha} H_{\alpha\beta} Q_{\alpha}^{\phi} = \sum_{\alpha} E_{\phi} S_{\alpha\beta} Q_{\alpha}^{\phi}$, podemos escrever os termos de Pulay na seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial Q_\alpha^\phi}{\partial \mathbf{R}_N} \xi_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} Q_\beta^\phi + \sum_{\alpha,\beta} Q_\alpha^\phi \xi_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} \frac{\partial Q_\beta^\phi}{\partial \mathbf{R}_N} &= \\
&= \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial Q_\alpha^\phi}{\partial \mathbf{R}_N} H_{\alpha\beta} Q_\beta^\phi + \sum_{\alpha,\beta} Q_\alpha^\phi H_{\alpha\beta} \frac{\partial Q_\beta^\phi}{\partial \mathbf{R}_N} \\
&= E_\phi \left(\sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial Q_\alpha^\phi}{\partial \mathbf{R}_N} S_{\alpha\beta} Q_\beta^\phi + \sum_{\alpha,\beta} Q_\alpha^\phi S_{\alpha,\beta} \frac{\partial Q_\beta^\phi}{\partial \mathbf{R}_N} \right). \tag{D.8}
\end{aligned}$$

Somando e subtraindo um termo de derivada em $S_{\alpha\beta}$

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial Q_\alpha^\phi}{\partial \mathbf{R}_N} \xi_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} Q_\beta^\phi + \sum_{\alpha,\beta} Q_\alpha^\phi \xi_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} \frac{\partial Q_\beta^\phi}{\partial \mathbf{R}_N} &= E_\phi \left(- \sum_{\alpha,\beta} Q_\alpha^\phi \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{R}_N} Q_\beta^\phi \right. \\
&\quad \left. \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial Q_\alpha^\phi}{\partial \mathbf{R}_N} S_{\alpha\beta} Q_\beta^\phi + \sum_{\alpha,\beta} Q_\alpha^\phi S_{\alpha,\beta} \frac{\partial Q_\beta^\phi}{\partial \mathbf{R}_N} + \sum_{\alpha,\beta} Q_\alpha^\phi \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{R}_N} Q_\beta^\phi \right) \\
&= E_\phi \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_N} \sum_{\alpha,\beta} Q_\alpha^\phi S_{\alpha\beta} Q_\beta^\phi - \sum_{\alpha,\beta} Q_\alpha^\phi \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{R}_N} Q_\beta^\phi \right). \tag{D.9}
\end{aligned}$$

Mas, $\sum_{\alpha,\beta} Q_\alpha^\phi S_{\alpha\beta} Q_\beta^\phi = 1$, portanto

$$\sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial Q_\alpha^\phi}{\partial \mathbf{R}_N} \xi_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} Q_\beta^\phi + \sum_{\alpha,\beta} Q_\alpha^\phi \xi_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} \frac{\partial Q_\beta^\phi}{\partial \mathbf{R}_N} = - E_\phi \sum_{\alpha,\beta} Q_\alpha^\phi \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{R}_N} Q_\beta^\phi. \tag{D.10}$$

Voltando à eq.(D.7), obtemos:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_\phi}{\partial \mathbf{R}_N} &= \sum_{\alpha, \beta} \xi_{\alpha\beta} Q_\alpha^\phi \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{R}_N} Q_\beta^\phi - E_\phi \sum_{\alpha, \beta} Q_\alpha^\phi \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{R}_N} Q_\alpha^\phi \\
&= \sum_{\alpha, \beta} (\xi_{\alpha\beta} - E_\phi) Q_\alpha^\phi \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{R}_N} Q_\beta^\phi \\
&= \sum_{\alpha, \beta} (\xi_{\alpha\beta} - E_\phi) Q_\alpha^\phi Q_\beta^\phi \frac{\partial \langle \alpha | \beta \rangle}{\partial \mathbf{R}_N} \tag{D.11} \\
&= \sum_{\alpha, \beta} (\xi_{\alpha\beta} - E_\phi) Q_\alpha^\phi Q_\beta^\phi [\langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \alpha | \beta \rangle + \langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle] \\
&= \sum_{\alpha, \beta} (\xi_{\alpha\beta} - E_\phi) Q_\alpha^\phi Q_\beta^\phi 2 \langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle .
\end{aligned}$$

O segundo termo da equação (D.5) pode ser reescrito partindo de $\sum_\phi E_\phi d|C_\phi|^2/dt$, pois:

$$\sum_\phi E_\phi \frac{d|C_\phi|^2}{dt} = \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \sum_\phi E_\phi \nabla_{\mathbf{R}_N} |B_\phi|^2 , \tag{D.12}$$

desse modo:

$$\sum_\phi E_\phi \frac{d|C_\phi|^2}{dt} = \sum_\phi E_\phi \left(\frac{dC_\phi^*}{dt} C_\phi + C_\phi^* \frac{dC_\phi}{dt} \right) . \tag{D.13}$$

Substituindo a equação de Schrödinger dependente do tempo, eq. (D.3), e seu complexo conjugado

$$\begin{aligned}
\sum_{\phi} E_{\phi} \frac{d|C_{\phi}|^2}{dt} &= \sum_{\phi} E_{\phi} \left[\left(\frac{i}{\hbar} E_{\phi} C_{\phi}^* - \sum_{\varphi} C_{\varphi}^* \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle^* \right) C_{\phi} \right. \\
&\quad \left. + C_{\phi}^* \left(\frac{-i}{\hbar} E_{\phi} C_{\phi} - \sum_{\varphi} C_{\varphi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle \right) \right] \\
&= - \sum_{\phi} E_{\phi} \left[\left(\sum_{\varphi} C_{\varphi}^* \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle^* \right) C_{\phi} + C_{\phi}^* \left(\sum_{\varphi} C_{\varphi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle \right) \right].
\end{aligned} \tag{D.14}$$

Como $\langle \phi | \dot{\varphi} \rangle = \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle^*$, temos:

$$\begin{aligned}
\sum_{\phi} E_{\phi} \frac{d|C_{\phi}|^2}{dt} &= - \sum_{\phi, \varphi} E_{\phi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle (C_{\varphi}^* C_{\phi} + C_{\phi}^* C_{\varphi}) \\
&= - \sum_{\phi, \varphi} E_{\phi} \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \langle \phi | \nabla_{\mathbf{R}_N} \varphi \rangle (C_{\varphi}^* C_{\phi} + C_{\phi}^* C_{\varphi}) \\
&= - \sum_{\phi, \varphi} E_{\phi} \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \mathbf{d}_{\phi\varphi}^N (C_{\varphi}^* C_{\phi} + C_{\phi}^* C_{\varphi}),
\end{aligned} \tag{D.15}$$

onde $\mathbf{d}_{\phi\varphi}^N = \langle \phi | \nabla_{\mathbf{R}_N} \varphi \rangle$, representa o operador vetorial não-adiabático.

Expandindo os somatórios em ϕ e φ obtemos

$$\begin{aligned}
\sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \sum_{\phi, \varphi} E_{\phi} \mathbf{d}_{\phi\varphi}^N (C_{\varphi}^* C_{\phi} + C_{\phi}^* C_{\varphi}) &= \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \left[E_1 \mathbf{d}_{11}^N (C_1^* C_1 + C_1^* C_1) \right. \\
&\quad + E_1 \mathbf{d}_{12}^N (C_2^* C_1 + C_1^* C_2) + E_2 \mathbf{d}_{21}^N (C_1^* C_2 + C_2^* C_1) \\
&\quad \left. + E_2 \mathbf{d}_{22}^N (C_2^* C_2 + C_2^* C_2) + \dots \right],
\end{aligned} \tag{D.16}$$

sabendo que $\mathbf{d}_{\phi\phi}^N = 0$ e $\mathbf{d}_{\phi\varphi}^N = -\mathbf{d}_{\varphi\phi}^N$,

$$\begin{aligned}
\sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \sum_{\phi, \varphi} E_\phi \mathbf{d}_{\phi\varphi}^N (C_\varphi^* C_\phi + C_\phi^* C_\varphi) &= \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \left[E_1 \mathbf{d}_{12}^N (C_2^* C_1 + C_1^* C_2) \right. \\
&\quad \left. - E_2 \mathbf{d}_{12}^N (C_1^* C_2 + C_2^* C_1) + \dots \right] \\
&= \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \left[C_1^* C_2 \mathbf{d}_{12}^N (E_1 - E_2) + \right. \\
&\quad \left. + C_2^* C_1 \mathbf{d}_{21}^N (E_2 - E_1) \dots \right] \\
&= \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \sum_{\phi, \varphi}^{\phi \neq \varphi} C_\phi^* C_\varphi (E_\phi - E_\varphi) \mathbf{d}_{\phi\varphi}^N .
\end{aligned} \tag{D.17}$$

Assim

$$\sum_\phi E_\phi \frac{d|C_\phi|^2}{dt} = - \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \sum_{\phi, \varphi}^{\phi \neq \varphi} C_\phi^* C_\varphi (E_\phi - E_\varphi) \mathbf{d}_{\phi\varphi}^N . \tag{D.18}$$

Como $\sum_\phi E_\phi d|C_\phi|^2/dt = \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \sum_\phi E_\phi \nabla_{\mathbf{R}_N} |C_\phi|^2$, temos:

$$\begin{aligned}
\sum_\phi E_\phi \nabla_{\mathbf{R}_N} |C_\phi|^2 &= - \sum_{\phi, \varphi}^{\phi \neq \varphi} C_\phi^* C_\varphi (E_\phi - E_\varphi) \mathbf{d}_{\phi\varphi}^N \\
&= - \sum_{\phi < \varphi} 2\Re(C_\phi^* C_\varphi) (E_\phi - E_\varphi) \mathbf{d}_{\phi\varphi}^N \tag{D.19} \\
&= - \sum_{\phi < \varphi} 2\Re(C_\phi^* C_\varphi) (E_\phi - E_\varphi) \langle \phi | \nabla_{\mathbf{R}_N} \varphi \rangle .
\end{aligned}$$

Uma maneira de simplificar a eq. (D.19) e diminuir seu custo computacional parte da identidade

$$\begin{aligned}
\nabla_{\mathbf{R}_N} \langle \phi | \hat{H} | \varphi \rangle &= \nabla_{\mathbf{R}_N} (E_\varphi \langle \phi | \varphi \rangle) \\
&= (\nabla_{\mathbf{R}_N} E_\varphi) \langle \phi | \varphi \rangle + E_\varphi (\nabla_{\mathbf{R}_N} \langle \phi | \varphi \rangle) \quad (\text{D.20}) \\
&= (\nabla_{\mathbf{R}_N} E_\varphi) \delta_{\phi\varphi} .
\end{aligned}$$

O termo à esquerda da equação pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned}
\nabla_{\mathbf{R}_N} \langle \phi | \hat{H} | \varphi \rangle &= \langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \phi | H | \varphi \rangle + \langle \phi | \nabla_{\mathbf{R}_N} \hat{H} | \varphi \rangle + \langle \phi | \hat{H} | \nabla_{\mathbf{R}_N} \varphi \rangle \\
&= E_\varphi \langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \phi | \varphi \rangle + \langle \phi | \nabla_{\mathbf{R}_N} \hat{H} | \varphi \rangle + E_\phi \langle \phi | \nabla_{\mathbf{R}_N} \varphi \rangle \\
&= (E_\phi - E_\varphi) \mathbf{d}_{\phi\varphi}^N + \langle \phi | \nabla_{\mathbf{R}_N} \hat{H} | \varphi \rangle . \quad (\text{D.21})
\end{aligned}$$

Igualando (D.20) e (D.21), temos:

$$(E_\phi - E_\varphi) \langle \phi | \nabla_{\mathbf{R}_N} \varphi \rangle = (\nabla_{\mathbf{R}_N} E_\varphi) \delta_{\phi\varphi} - \langle \phi | \nabla_{\mathbf{R}_N} \hat{H} | \varphi \rangle . \quad (\text{D.22})$$

Observa-se que o primeiro termo à direita do sinal de igual em (D.22) será diferente de zero apenas quando $\phi = \varphi$. Ao passo que na equação (D.19), são considerados apenas os termos em que $\phi < \varphi$. Assim, quando substituirmos (D.22) em (D.19), apenas o segundo termo à direita de (D.22) será considerado, uma vez que o primeiro será nulo.

$$\sum_{\phi} E_\phi \nabla_{\mathbf{R}_N} |C_\phi|^2 = \sum_{\phi, \varphi}^{\phi < \varphi} 2\Re(C_\phi^* C_\varphi) \left[\langle \phi | \nabla_{\mathbf{R}_N} \hat{H} | \varphi \rangle \right] . \quad (\text{D.23})$$

Reescrevendo os orbitais moleculares, como uma com-

binação linear dos orbitais atômicos,

$$\sum_{\phi} E_{\phi} \nabla_{\mathbf{R}_N} |C_{\phi}|^2 = \sum_{\phi, \varphi}^{\phi < \varphi} 2\mathbb{R}(C_{\phi}^* C_{\varphi}) \sum_{\alpha, \beta} Q_{\alpha}^{\phi} Q_{\beta}^{\varphi} \langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \hat{H} | \beta \rangle . \quad (\text{D.24})$$

Derivando o termo $\langle \alpha | \hat{H} | \beta \rangle$ em relação à posição do átomo N

$$\nabla_{\mathbf{R}_N} \langle \alpha | \hat{H} | \beta \rangle = \langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \alpha | \hat{H} | \beta \rangle + \langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \hat{H} | \beta \rangle + \langle \alpha | \hat{H} | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle , \quad (\text{D.25})$$

e isolando $\langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \hat{H} | \beta \rangle$, temos:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \hat{H} | \beta \rangle &= \nabla_{\mathbf{R}_N} H_{\alpha\beta} - \langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \alpha | \hat{H} | \beta \rangle - \langle \alpha | \hat{H} | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle \\ &= \nabla_{\mathbf{R}_N} (\xi_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}) - \langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \alpha | \hat{H} | \beta \rangle - \langle \alpha | \hat{H} | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle \\ &= \xi_{\alpha\beta} (\nabla_{\mathbf{R}_N} S_{\alpha\beta}) - \langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \alpha | \hat{H} | \beta \rangle - \langle \alpha | \hat{H} | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle . \end{aligned} \quad (\text{D.26})$$

O operador \hat{H} para o Hamiltoniano de Hückel é definido como $\hat{H} = \sum_{i,j} |i\rangle \left[\sum_{m,n} S_{in}^{-1} \xi_{nm} S_{nm} S_{mj}^{-1} \right] \langle j|$. Utilizando a definição do operador \hat{H} para reescrever o segundo termo à direita de (D.26), obtemos:

$$\begin{aligned}
\langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \alpha | \hat{H} | \beta \rangle &= \left\langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \alpha \left| \sum_{i,j} |i\rangle \left[\sum_{m,n} S_{in}^{-1} \xi_{nm} S_{nm} S_{mj}^{-1} \right] \langle j| \right| \beta \right\rangle \\
&= \sum_{i,j} \langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \alpha | i \rangle \sum_{m,n} S_{in}^{-1} \xi_{nm} S_{nm} S_{mj}^{-1} \langle j | \beta \rangle \\
&= \sum_{i,j} \langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \alpha | i \rangle \sum_{m,n} S_{in}^{-1} \xi_{nm} S_{nm} S_{mj}^{-1} S_{j\beta} \quad (\text{D.27}) \\
&= \sum_i \langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \alpha | i \rangle \sum_{m,n} S_{in}^{-1} \xi_{nm} S_{nm} \delta_{m\beta} \\
&= \sum_i \langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \alpha | i \rangle \sum_n S_{in}^{-1} \xi_{n\beta} S_{n\beta} .
\end{aligned}$$

Reescrevendo o último termo à direita de (D.26), a partir da definição do operador \hat{H} ,

$$\begin{aligned}
\langle \alpha | \hat{H} | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle &= \left\langle \alpha \left| \sum_{i,j} |i\rangle \left[\sum_{m,n} S_{in}^{-1} \xi_{nm} S_{nm} S_{mj}^{-1} \right] \langle j| \right| \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \right\rangle \\
&= \sum_{i,j} \langle \alpha | i \rangle \sum_{m,n} S_{in}^{-1} \xi_{nm} S_{nm} S_{mj}^{-1} \langle j | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle \\
&= \sum_{i,j} \sum_{m,n} S_{\alpha i} S_{in}^{-1} \xi_{nm} S_{nm} S_{mj}^{-1} \langle j | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle \quad (\text{D.28}) \\
&= \sum_j \sum_{m,n} \delta_{\alpha n} \xi_{nm} S_{nm} S_{mj}^{-1} \langle j | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle \\
&= \sum_j \langle j | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle \sum_m \xi_{\alpha m} S_{\alpha m} S_{mj}^{-1} .
\end{aligned}$$

Substituindo os resultados encontrados anterior em (D.26),

$$\begin{aligned}
\langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \hat{H} | \beta \rangle &= \xi_{\alpha\beta} (\nabla_{\mathbf{R}_N} S_{\alpha\beta}) - \sum_i \langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \alpha | i \rangle \sum_n S_{in}^{-1} \xi_{n\beta} S_{n\beta} \\
&\quad - \sum_j \langle j | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle \sum_m \xi_{\alpha m} S_{\alpha m} S_{mj}^{-1}.
\end{aligned}
\tag{D.29}$$

Podemos ainda utilizar a equação de autovalores para reescrever a equação acima.

$$\begin{aligned}
\sum_{\beta} H_{n\beta} Q_{\beta}^{\varphi} &= \sum_{\beta} E_{\varphi} S_{n\beta} Q_{\beta}^{\varphi} \\
\sum_{\beta} \sum_n S_{in}^{-1} H_{n\beta} Q_{\beta}^{\varphi} &= \sum_{\beta} E_{\varphi} \delta_{i\beta} Q_{\beta}^{\varphi} \\
\sum_{\beta} \sum_n S_{in}^{-1} \xi_{n\beta} S_{n\beta} Q_{\beta}^{\varphi} &= E_{\varphi} Q_i^{\varphi}.
\end{aligned}
\tag{D.30}$$

Assim, retornando com o termo acima a para (D.24), temos

$$\begin{aligned}
\sum_{\phi} E_{\phi} \nabla_{\mathbf{R}_N} |C_{\phi}|^2 &= \sum_{\phi < \varphi} 2\Re(C_{\phi}^* C_{\varphi}) \left[\sum_{\alpha, \beta} Q_{\alpha}^{\phi} Q_{\beta}^{\varphi} \xi_{\alpha\beta} (\nabla_{\mathbf{R}_N} S_{\alpha\beta}) \right. \\
&\quad - \sum_{\alpha} Q_{\alpha}^{\phi} \sum_i \langle \nabla_{\mathbf{R}_N} \alpha | i \rangle E_{\varphi} Q_i^{\varphi} \\
&\quad \left. - \sum_{\beta} Q_{\beta}^{\varphi} \sum_j \langle j | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle E_{\phi} Q_j^{\phi} \right].
\end{aligned}
\tag{D.31}$$

$$\sum_{\phi} E_{\phi} \nabla_{\mathbf{R}_N} |C_{\phi}|^2 = \sum_{\phi < \varphi} 2\Re(C_{\phi}^* C_{\varphi}) \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle \times \\ \left[Q_{\alpha}^{\phi} Q_{\beta}^{\varphi} (\xi_{\alpha\beta} - E_{\phi}) + Q_{\alpha}^{\varphi} Q_{\beta}^{\phi} (\xi_{\alpha\beta} - E_{\varphi}) \right]. \quad (\text{D.32})$$

Para descrever completamente a força de Hellmann-Feynman-Pulay, substituímos o termo não-adiabático acima e o termo adiabático da força, (D.11), em (D.5), assim:

$$\mathbf{F}_N = - \sum_{\phi} |C_{\phi}|^2 \sum_{\alpha, \beta} 2(\xi_{\alpha\beta} - E_{\phi}) Q_{\alpha}^{\phi} Q_{\beta}^{\phi} \langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle \\ - \sum_{\phi < \varphi} 2\Re(C_{\phi}^* C_{\varphi}) \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle \times \\ \left[Q_{\alpha}^{\phi} Q_{\beta}^{\varphi} (\xi_{\alpha\beta} - E_{\phi}) + Q_{\alpha}^{\varphi} Q_{\beta}^{\phi} (\xi_{\alpha\beta} - E_{\varphi}) \right]. \quad (\text{D.33})$$

Mas, apenas as derivadas dos orbitais atômicos $|\beta\rangle$ que pertencem ao átomo N (centrado em \mathbf{R}_N) são diferentes de zero em $\nabla_{\mathbf{R}_N} |\beta\rangle$. Portanto, podemos reduzir o somatório de β para $\beta \in N$.

$$\mathbf{F}_N = - \sum_{\alpha} \sum_{\beta \in N} \langle \alpha | \nabla_{\mathbf{R}_N} \beta \rangle \times \left\{ \sum_{\phi} 2|C_{\phi}|^2 (\xi_{\alpha\beta} - E_{\phi}) Q_{\alpha}^{\phi} Q_{\beta}^{\phi} \right. \\ \left. + \sum_{\phi, \varphi}^{\phi < \varphi} 2\Re(C_{\phi}^* C_{\varphi}) \left[Q_{\alpha}^{\phi} Q_{\beta}^{\varphi} (\xi_{\alpha\beta} - E_{\phi}) + Q_{\alpha}^{\varphi} Q_{\beta}^{\phi} (\xi_{\alpha\beta} - E_{\varphi}) \right] \right\}. \quad (\text{D.34})$$

APÊNDICE E

– Termostato de Nosé-Hoover

Implementar o termostato de Nosé-Hoover ao código do DinEmol foi o primeiro trabalho efetuado durante a realização das atividades do Doutorado.

Além produzir condições iniciais mais próximas das experimentais, o uso do termostato é útil para estudar processos dependentes da temperatura, simular dissipação de calor, melhorar a eficiência de uma busca ou evitar desvios de energia causados pela acumulação de erros numéricos durante as simulações [281]. Nosé-Hoover tem uma dinâmica determinística e realística que possui trajetória suave e reproduz as flutuações de temperatura, é reversível no tempo [282] e, por princípio, reproduz o ensemble canônico diretamente a partir das equações de movimento do sistema estendido (sistema + reservatório). [283]

E.1 Dinâmica de Nosé

Nosé em 1984 propôs um método que realiza uma amostragem das configurações de um sistema no canônico a partir das equações de movimento [283]. Nessa proposta considera-se um *sistema estendido* descrito como um sistema físico de N partículas, com coordenadas $\mathbf{R}'_1, \mathbf{R}'_2, \dots, \mathbf{R}'_N$, que interage com um grau de liberdade extra s adimensional que

atua como um reservatório de calor. Essa interação é mediada pelo escalamento das velocidades das partículas, ou seja, a velocidade real das partículas (\mathbf{v}_i) é escrita como: $\mathbf{v}_i = s\dot{\mathbf{R}}'_i$.

A Lagrangeana desse sistema estendido é dada por

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\mathbf{R}}'_i{}^2 - \phi(\mathbf{R}') + \frac{M}{2} \dot{s}^2 - (dN + 1)k_B T \ln s, \quad (\text{E.1})$$

onde $dN + 1$ corresponde ao número de graus de liberdade do sistema estendido, d é a dimensionalidade e N o número de partículas. $\phi(\mathbf{R}')$ compreende o potencial de interação entre essas N partículas. k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura de equilíbrio com o reservatório. O parâmetro M tem unidade de $(\text{energia}) \cdot (\text{tempo})^2$ e determina a escala de tempo de flutuação da temperatura.

Um potencial do tipo $(dN + 1)k_B T \ln s$ para o reservatório possibilita que as médias do ensemble canônico sejam recuperadas enquanto o termo $M\dot{s}^2/2$ resulta em uma equação dinâmica para o reservatório [283].

Assim, as equações do movimento para as partículas e para o reservatório são derivadas das equações de Euler-Lagrange,

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{R}}'_i &= \mathbf{P}_i / (m_i s^2), \\ \dot{\mathbf{P}}_i &= -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{R}'_i}, \\ \dot{s} &= P_s / M, \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

$$\dot{P}_s = \sum_i \mathbf{P}_i^2 / (m_i s^3) - (dN + 1)k_B T / s,$$

onde \mathbf{P}_i é o momento da partícula em \mathbf{R}'_i , enquanto P_s é o momento do grau de liberdade extra s .

Nosé interpretou a variável s como um escalamento para o passo de tempo dt . O real passo de tempo dt' é $dt' = dt/s$, desse modo o comprimento do passo de tempo na dinâmica de Nosé é variável [283].

E.2 Dinâmica de Nosé-Hoover

Como mostrado por Nosé [283] e posteriormente por Hoover [284], o acoplamento de equações é mais simples se o tempo de escala é reduzido por s . Além disso, a amostragem de uma trajetória com passo de tempo variável é inviável para estudar as propriedades dinâmicas de um sistema [282]. Desse modo, as equações descritas em (E.2) passaram a ser expressa como derivadas do novo tempo, $dt = dt'/s$, ficando livre da necessidade do escalamento do tempo.

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{R}}'_i &= \mathbf{P}_i/ms , \\ \dot{\mathbf{P}}_i &= -s \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{R}'_i} = s\mathbf{F}(\mathbf{R}'_i) , \\ \dot{s} &= sP_s/M , \\ \dot{P}_s &= \sum_i \mathbf{P}_i^2/(ms^2) - (dN + 1)k_B T.\end{aligned}\tag{E.3}$$

Hoover [284] adaptou as equações de movimento de Nosé, eliminando das equações (E.3) a variável s através da troca de variáveis:

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}'_i,$$

$$\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{P}_i/s, \quad (\text{E.4})$$

$$\xi = \frac{d \ln s}{dt} = \frac{P_s}{M}.$$

Redefinimos $p = m \dot{\mathbf{R}}_i$ e substituímos $(dN + 1)$ por dN e obtemos,

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{R}}_i &= \mathbf{p}_i/m_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}(\mathbf{R}_i) - \xi \mathbf{p}_i \\ \dot{\xi} &= \frac{\sum_i \mathbf{p}_i^2/m_i - (dN)k_B T}{M}. \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

Desse modo a Hamiltoniana proposta por Hoover adquire a forma:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_i} + \phi(\mathbf{R}) + (dN)k_B T \int_0^t \xi(t') dt' + \frac{M \xi^2}{2}. \quad (\text{E.6})$$

As equações (E.2) de Nosé e (E.5) de Hoover são resolvidas utilizando algum método de integração numérica.

APÊNDICE F – Guia de preparação de um sistema molecular

O método DinEmol é um software livre para estudar dinâmica eletrônica em moléculas, desenvolvido ao longo dos últimos anos pelo grupo DinEmol/UFSC sob supervisão do prof. Luis Guilherme de Carvalho Rego¹. Trata-se de um método semi-empírico para dinâmica eletrônica em sistemas moleculares de grande porte, e com ele realizamos estudos de transferência de carga [28, 182, 285], dinâmica de relaxação estrutural intramolecular e fotoisomerização [51, 182].

Os arquivos de origem estão disponíveis para download gratuito no repositório <https://github.com/lgcrego/Dynemol> nas versões de processamento serial chamada *SingleNode* e processamento paralelo denominado *Master*. As rotinas ali presentes estão em constante desenvolvimento, portanto alguns dos novos recursos do código podem estar incompletos e/ou ainda em fase de teste.

Além do código fonte do método DinEMol, foi desenvolvido também outro conjunto de rotinas, denominado *Manipulate*, dedicadas a manipular estruturas moleculares e estruturas sólidas cristalinas. Este encontra-se disponível em: <https://svn.code.sf.net/p/charge-transfer/code/trunk/manipulate>.

O programa auxiliar é comumente utilizado para converter estruturas moleculares para vários formatos de arqui-

¹ <http://lattes.cnpq.br/7077529747552333>

vos; ler e manipular *frames* moleculares; realizar cópias, excluir, colar, transladar e girar a estrutura molecular; definir resíduos, fragmentos, tipos de átomos especiais; além de realizar a análise estatística de *frames* moleculares, como análise de propriedades de ligação (comprimento, ângulo, torção), distribuições de função de densidade radial (e linear) e de correlação.

F.1 Instalação

Para realizar o download do código DinEmol no repositório *GitHub*, onde está disponível atualmente, para um diretório *teste* em seu computador é necessário digitar no terminal:

```
> git clone https://github.com/lgcrego/Dynemol.git
teste
```

Que imprimirá na tela:

```
Cloning into 'teste'...
remote: Enumerating objects: 443, done.
remote: Total 443 (delta 0), reused 0 (delta 0), pack-reused 443
Receiving objects: 100% (443/443), 721.86 KiB | 795.00 KiB/s, done.
Resolving deltas: 100% (265/265), done.
Checking out files: 100% (121/121), done.
```

O comando acima fará download da versão *Master* do programa, cujo processamento paralelo é controlado pela biblioteca MPI (Message Passing Interface). É possível verificar a versão baixada, dentro do diretório *teste*², com o comando:

² Todos os comandos a partir de agora serão executados dentro do diretório *teste*.

```
> git status
# On branch master
nothing to commit, working directory clean
```

Para obter a versão Single Node (com processamento paralelo intranode controlado por openmp) do programa basta executar

```
> git checkout SingleNode
Branch SingleNode set up to track remote branch SingleNode from origin.
Switched to a new branch 'SingleNode'
```

```
> git status
# On branch SingleNode
nothing to commit, working directory clean
```

Após realizar o download do código, sua instalação é realizada pelo utilitário *makefile*, disponível junto com os arquivos fonte. Normalmente é necessário redefinir o caminho para o compilador *fortran* e bibliotecas nesse utilitário. Após essas pequenas modificações a compilação é realizada através do comando

```
> make
ifort -fpp -xHost -ip -align -O3
-I/opt/intel/composer_xe_2015.1.133/mkl/include/intel64/lp64
-I/opt/intel/composer_xe_2015.1.133/mkl/include/fftw -c integ-Coul.F
.
.
.
ifort -fpp -free -xHost -ip -align -O2 -static -qopenmp -parallel
-I/opt/intel/composer_xe_2015.1.133/mkl/include/intel64/lp64
-I/opt/intel/composer_xe_2015.1.133/mkl/include/fftw -c main.f
```

.
. .
. .

Então, um executável **a** será criado. Entretanto, antes de executar o código é necessário preparar os arquivos de entrada e informar através das *flags* e dos parâmetros presentes nos arquivos `parameters_MM.f` e `parameters.f` os procedimentos a realizar durante a simulação. O programa deverá ser recompilado, através do comando `> make` sempre que forem realizadas mudanças em algum módulo do código.

F.1.1 Instalação do *Manipulate*

Para download do programa auxiliar em um diretório *Manipulate* em seu computador basta digitar no terminal:

```
> svn checkout http://svn.code.sf.net/p/charge-transfer/code/trunk/  
manipulate/ Manipulate  
A Manipulate/trj.f  
A Manipulate/EDT.f  
. .  
. .  
Checked out revision 771. make
```

Analogamente ao DinEmol, a instalação é realizada por meio do utilitário *makefile*, após redefinir nele o caminho para o compilador *fortran* e bibliotecas, o programa é compilado a partir do comando `> make`.

```
> make  
/opt/intel/composer_xe_2015.1.133/bin/intel64/ifort -xhost -openmp
```

```
-fpp -O3 -free -g -traceback -c types_m.f
.
.
.
/opt/intel/composer_xe_2015.1.133/bin/intel64/ifort -xhost -openmp
-fpp -O3 -free -g -traceback -c edview.f
.
```

Assim como no DinEMol, sua execução será a partir de **a**.

F.2 Arquivos de entrada

Atualmente o programa DinEmol suporta arquivos de entrada em dois formatos distintos: Gromacs e NAMD. Para que o programa realize corretamente os procedimentos de leitura no formato dos arquivos de entrada com qual o usuário deseja trabalhar, é necessário especificar (GMX ou NAMD) na flag **MM_input_format**, localizada na subrotina **Define_MM_Environment**, arquivo **parameters_MM.f**, conforme a Figura 53.

Em ambos os formatos, GMX ou NAMD, serão (no mínimo) três os arquivos de entrada: um relacionado à posição xyz dos átomos e dois (ou mais) relacionados à topologia das partículas que compõem o sistema. Definir o formato de entrada é importante, pois os arquivos de topologia do Gromacs e do NAMD são escritos de formas diferentes. O arquivo de posições, por sua vez, é o mesmo e pode ser escrito nos formatos **pdb**, **xyz** ou **vasp-POSCAR**.

```

! GENERAL INFO ...
!
driver_MM           = "MM_Dynamics"           ! <== MM_Dynamics , MM_Opt
read_velocities    = F                       ! <== reads the initial ve
MM_input_format    = "GMX"                   ! <== GMX, NAMD
MM_log_step        = 500                     ! <== step for saving MM r
MM_frame_step      = 500                     ! <== step for saving MM r
Units_MM           = "eV"                   ! <== choose OUTPUT energy
!

```

Figura 53 – Fragmento da subrotina `Define_MM_Environment` onde é indicado o modelo dos arquivos de entrada. São reconhecidos os modelos Gromacs e NAMD.

F.2.1 Arquivo de posições

O programa lê os arquivos de posições do sistema nos formatos **pdb**, **xyz** ou **vasp**³. Independente da quantidade de moléculas que compõem o sistema, sendo elas do mesmo tipo ou não, apenas um arquivo de posições é necessário. O arquivo de entrada pode ser nomeado como **input.pdb** ou **xyz.dat** ou **poscar.in**, de acordo com o formato de entrada, e deve seguir uma formatação específica. A formatação dos arquivos de entrada está descrita nos arquivos **IO_file_formats** e **IO_file_MM-formats** que fazem parte do pacote DinEmol. Com *Manipulate* é possível converter o arquivo de posição de um formato para outro sempre que necessário.

O formato do arquivo de posições é especificado na flag **file_format**, localizada na subrotina **Define_Environment**, do arquivo **parameters.f**, conforme a Figura 54.

³ Formato de entrada característico do pacote *VASP* (Vienna Ab initio Simulation Package)

```
!-----
!      MOLECULAR MECHANICS parameters are defined separately @ parameter
!-----
!
!      READING FILE FORMAT
!-----
file_type = "structure" ! <== structure or trajectory
file_format = "pdb" ! <== xyz , pdb or vasp
```

Figura 54 – Fragmento da subrotina `Define_Environment` onde é indicado o formato do arquivo de posições. São reconhecidos os formatos **xyz**, **pdb** e **vasp**.

É comum utilizarmos o software *Avogadro* [286, 287] para auxiliar na elaboração do arquivo de posições. Com ele, é possível desenhar as moléculas, especificando os elementos químicos e o tipo de ligação (simples, dupla ou tripla) entre eles. No próprio software *Avogadro* é possível otimizar a geometria do sistema. Como o campo de força clássico utilizado não é o mesmo que utilizamos no DinEmol, esse processo mais para frente deverá ser refeito. Entretanto, realizar uma otimização prévia garante uma economia de tempo futura. No *Avogadro* é possível exportar as posições no formato **.pdb** e/ou **.xyz**. No caso **.pdb**, entretanto, são necessárias pequenas alterações nesse arquivo para que fique compatível com o formato lido pelo DinEmol, cuja formatação exata está descrita no arquivo **IO_file_formats**.

Em simulações com o DinEmol, optar pelo formato **.pdb** é altamente recomendado, pois esse formato é mais claro e transmite mais informações sobre o sistema. Todas as simulações cujos resultados estão apresentados no Capítulo 4 foram realizadas usando arquivo de posições no formato **pdb**⁴. Por isso ele será detalhado a seguir.

Como já citado, no formato **.pdb** o arquivo de posi-

⁴ Abreviação de Protein Data Bank.

ções recebe o nome de **input.pdb**, nele as palavras *TITLE*, *CRYST1*, *ATOM* (ou *HETATM*), *MASTER* e *END* são consideradas palavras-chaves, por isso, devem estar presentes no arquivo e em ordem correta. É a partir da identificação delas que o programa DinEmol realiza a leitura das outras informações.

```

TITLE          Benzeno - BZN
CRYST1 38.835 38.835 38.835 90.00 90.00 90.00 P 1 1
ATOM 1 HA BZN 1 -0.195 -2.618 0.000 1.00 0.00 H 0.1150
ATOM 2 CA BZN 1 -0.088 -1.387 0.000 1.00 0.00 C -0.1150
ATOM 3 HA BZN 1 -2.297 -1.136 0.000 1.00 0.00 H 0.1150
ATOM 4 CA BZN 1 -1.287 -0.587 0.000 1.00 0.00 C -0.1150
ATOM 5 HA BZN 1 -1.927 1.318 0.000 1.00 0.00 H 0.1150
ATOM 6 CA BZN 1 -1.167 0.785 0.000 1.00 0.00 C -0.1150
ATOM 7 HA BZN 1 0.168 2.590 0.000 1.00 0.00 H 0.1150
ATOM 8 CA BZN 1 0.093 1.398 0.000 1.00 0.00 C -0.1150
ATOM 9 HA BZN 1 2.281 1.175 0.000 1.00 0.00 H 0.1150
ATOM 10 CA BZN 1 1.277 0.593 0.000 1.00 0.00 C -0.1150
ATOM 11 HA BZN 1 1.909 -1.394 0.000 1.00 0.00 H 0.1150
ATOM 12 CA BZN 1 1.176 -0.797 0.000 1.00 0.00 C -0.1150
MASTER
END

```

Figura 55 – Exemplo de entrada no formato **.pdb** lido pelo DinEmol. Na figura observamos as posições da molécula de benzeno.

Conforme a Figura 55 mostra, podemos observar que na primeira linha, seguida da palavra *TITLE*, vem uma breve descrição do sistema. Essa informação não será utilizada pelo Dinemol, mas serve para que o usuário identifique rapidamente o sistema em particular.

Na segunda linha, após a palavra-chave *CRYST1*, encontram-se os parâmetros da (super)célula unitária: comprimentos x , y e z da célula e os ângulos formados pelos planos xy , xz e yz , respectivamente.

O tamanho da célula unitária é importante para definir o raio de corte dos potenciais não-interagentes (Lennard-Jones e Coulomb). Este raio de corte deve ter um valor inferior à metade do menor comprimento (x , y ou z) e deverá ser definido na variável **cutoff_radius**, localizada na subrotina **Define_MM_Environment**, arquivo **parame-**

ters_MM.f, conforme a Figura 56.

```

!-----
! ENVIRONMENT parameters ...
!-----
thermostat           = "Microcanonical" ! <== Berendsen, Nose_
temperature          = 300.d0           ! <== Bath Temperature
pressure             = 1.d0              ! <== Pressure

thermal_relaxation_time = 1.d-1         ! <== Temperature coup
! <== SMALL = STRONG ;

pressure_relaxation_time = infly        ! <== Pressure couplin
! <== SMALL = STRONG ;

cutoff_radius        = 15.d0            ! <== Cut off radius (
damping_wolf         = 0.032d0        ! <== damping paramete
...

```

Figura 56 – Fragmento da subrotina **Define_MM_Environment** onde se seleciona o valor do raio de corte dos potenciais não-interagentes.

As próximas linhas do arquivo de posições apresentam as características dos N átomos que compõem o sistema. Cada linha representa um átomo. Após a palavra-chave *ATOM* (ou *HETATM*) estão as informações: número de referência, nomenclatura do átomo, nome do resíduo ao qual o átomo pertence, número de identificação do resíduo, posições x , y e z em angstrom (com até três casas de precisão) e símbolo do elemento químico. É possível também encontrar informações como: ocupação (occupancy), fator de temperatura e carga atômica; embora lidas e necessárias no input, essas três informações não são utilizadas pelo programa DinEmol.

O número de identificação varia de 1 a N , onde N corresponde ao número total de átomos que formam o sistema, cada átomo possui um número de identificação diferente. Na Figura 55, em um input da molécula de benzeno podemos observar a identificação variando de 1 a 12. Caso o sistema

fosse composto por duas moléculas de benzeno, os números de identificação seriam de 1 a 24.

A nomenclatura do átomo serve como uma identificação para o átomo. É comum que a primeira letra da nomenclatura identifique o símbolo do elemento químico e a segunda, a posição do átomo ao longo da molécula. Em inputs para o DinEmol, normalmente utilizarmos os tipos atômicos como nomenclatura dos átomos. Como, por exemplo na Figura 55, os átomos de carbono e hidrogênio na molécula de benzeno são todos identificados como *CA* e *HA*. No campo de forças *OPLS* essa nomenclatura indica átomos de carbono e hidrogênio que pertencem a um anel aromático. Embora seja bastante comum utilizarmos a mesma nomenclatura para átomos diferentes, nada impede que cada átomo tenha seu próprio nome, desde que mantenha o limite de 4 caracteres e o primeiro corresponda ao símbolo do elemento químico.

No programa Dinemol, a nomenclatura dos átomos é importante quando desejamos utilizar valores otimizados dos parâmetros da Teoria de Hückel estendida. No arquivo onde listamos os novos valores desses parâmetros, precisamos identificar o átomo cujos se orbital foi reparametrizado, essa identificação é feita a partir da nomenclatura.

O nome do resíduo, representado por três letras maiúsculas, identifica o tipo de molécula a qual pertence o átomo, enquanto o número do resíduo identifica numericamente a qual molécula pertence o átomo, variando de 1 ao número total de moléculas. Estas identificações tornam-se extremamente úteis quando existem mais de um tipo e/ou mais de uma molécula, como no sistema estudado na seção 4.3. Nesse sistema a molécula de benzeno tem como nome de resíduo BZN, enquanto as moléculas de metanol são identificadas

como COH. Moléculas do mesmo tipo possuem nomes de resíduos iguais e devem ser listadas em sequência no arquivo de posições.

```

=====
subroutine Define_MM_Environment
=====
implicit none

!-----
! SYSTEM INFO
!
MM % N_of_molecules = 1           ! <== total number of molecules
MM % N_of_species   = 1           ! <== total number of species

CALL allocate_species( MM % N_of_species )

!-----
! repeat the following information filling for all the different species ...
!
species(1) % residue      = "BZN"      ! <== Residue label for species 1
species(1) % N_of_molecules = 1        ! <== Number of molecules of species 1
species(1) % N_of_atoms   = 12        ! <== Number of atoms composing a species
species(1) % flex         = T_        ! <== Flexible : T_ , F_

Selective_Dynamics = F_            ! <== ad_hoc_MM_tuning sets MegaMe
!-----

```

Figura 57 – Fragmento da subrotina **Define_MM_Environment** onde se informa número total de moléculas, número de resíduos diferentes e algumas informações por resíduos (*species*) como nome, número de moléculas e de átomos e se a molécula poderá ou não se mover durante a dinâmica. As informações apresentadas na figura acima estão de acordo com o sistema descrito na Figura 55.

Informações como nome e quantidade de resíduos, quantidade total de moléculas e número de átomos por molécula são informações de entrada no DinEmol. É necessário preenchê-las na subrotina **Define_MM_Environment**, do arquivo **parameters_MM.f**, como demonstrado na Figura 57 que utiliza como exemplo uma molécula de benzeno. Quando existe mais de um tipo de resíduo, as *species* devem ser definidas de acordo com a ordem em que aparecem no arquivo de entrada.

A penúltima linha do arquivo `input.pdb` contém a palavra-chave *MASTER*, indicando o fim da leitura das informações atômicas. A palavra *END* sinaliza o fim do arquivo. Essas duas palavras são absolutamente necessárias para leitura do `input`.

F.2.2 Arquivos de topologia Gromacs

Os outros arquivos de entrada no programa DinEmol estão relacionados à topologia do sistema. O arquivo *.itp*, exclusivo do formato Gromacs, é específico para cada tipo de molécula, e sua identificação é baseado no nome de resíduos fornecido no arquivo de posições. Cada tipo de molécula tem um arquivo *.itp*. Nele estão listados todos os átomos que formam a espécie molecular, todas as ligações, ângulos e diedros existentes nessa molécula.

A seção intitulada [*moleculetypes*], do arquivo *itp*, não é lida pelo programa DinEmol. Pela Figura 58 é possível observar que o rótulo dessa, e das outras seções, é descrito entre colchetes, com espaço antes e depois do nome, como por exemplo em [*atoms*]. Ambos, colchete e espaço, são necessários para que não ocorra erro de leitura do arquivo.

Na seção reservada para os átomos ([*atoms*]), estão listados os *N* átomos que pertencem à molécula em questão. A ordem em que os átomos aparecem deverá ser a mesma do arquivo de entrada. Cada linha de átomo possui informações como número de identificação dentro da molécula, tipo atômico, número de resíduo, nomenclatura do átomo, grupo de carga, carga e massa atômica.

O número identificação (*nr*) presente no arquivo *itp*, varia de 1 a *N*, com *N* sendo o total de átomos que formam a molécula. Esse número é usado para identificar as ligações, ângulos e diedros nas próximas seções. O tipo atômico (*type*)

está associado às informações do campo de força, cujos parâmetros estão identificados no arquivo *topol.top*, que é único e não depende da quantidade de resíduos ou moléculas diferentes que compõem o sistema. Número de resíduo (resnr) será 1, pois, cada arquivo tratará de apenas um tipo de molécula. A nomenclatura do átomo (atom) deverá ser a mesma que já foi listada no arquivo de posições.

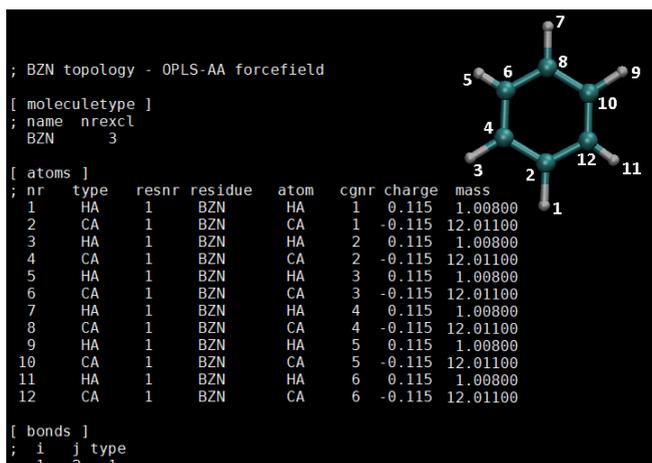


Figura 58 – Fragmento do arquivo *BZN.itp* destacando a seção reservada para informações atômicas. Inserida temos a representação da molécula de benzeno com o número de identificação de cada átomo em evidência. A numeração segue a ordem apresentada no arquivo *itp* e também no arquivo de posições da Figura 55.

O número de grupo (cgnr) indica pequenos grupos de carga polares e apolares dentro da molécula, cada pequeno grupo é identificado por um número. Entretanto, essa informação não é utilizada pelo DinEmol. As cargas atômicas (charge) do sistema são lidas do arquivo *itp*, embora apa-

reçam em outros arquivos de entrada. As massas atômicas (mass) embora listadas e lidas aqui não são armazenadas. Os valores de massa utilizados nas simulações com o DinE-mol são retirados do banco de dados interno disponível no arquivo **atomic_mass.dat**.

Caso, por algum motivo, seja necessário alterar o valor da massa, isso é feito na subrotina **ad_hoc_MM_tuning**, do arquivo **tuning.f**, como mostra na Figura 59. Para que essa alteração seja possível a variável lógica **Selective_Dynamics** na subrotina **Define_MM_Environment**, no arquivo **parameters_MM.f**, deverá estar verdadeira (T). É possível observar a localização dessa variável na Figura 57. A subrotina **ad_hoc_MM_tuning** foi desenvolvida para realizar alterações nas informações atômicas e moleculares quando necessário.

```
!=====
  subroutine ad_hoc_MM_tuning( atom , instance )
!=====
implicit none
type(MM_atomic) , optional , intent(inout) :: atom(:)
character(*)      , intent(in)   :: instance

select case ( instance )
!-----
  case ("General")
!-----
!       define SPECIAL atoms
!-----
  case ("MegaMass")
!-----
!       Selective_Dynamics
!-----
atom(1) % mass = 1.0000
```

Figura 59 – Fragmento da subrotina **ad_hoc_MM_tuning**, do arquivo **tuning.f**, nela são realizadas alterações nas informações atômicas e molecular quando necessário. Nesse exemplo a massa atômica do átomo 1 será alterada para o valor de 1.0000 indicado.

As informações sobre as ligações são apresentadas num espaço intitulado [bonds], como destacado na Figura 60. As duas primeiras colunas estão reservadas para identificar o par de átomos ligados pelo potencial. Os números ali presentes correspondem aos índices dos átomos, que estão definidos na seção [atoms]. A terceira coluna indica o tipo de ligação que esses átomos realizam, que pode ser do tipo potencial harmônico (representada por 1) ou potencial de Morse (representado por 3).

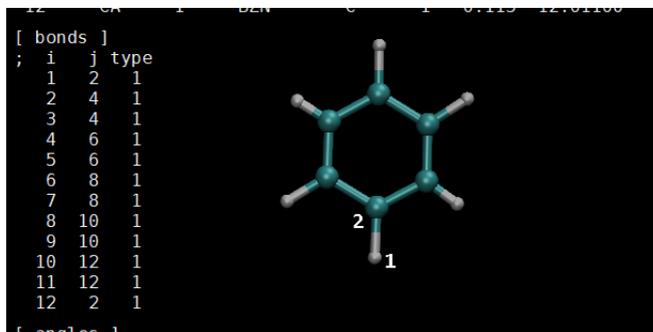


Figura 60 – Fragmento do arquivo *BZN.itp* destacando a seção reservada para ligações atômicas, onde estão listadas todas as ligações existentes na molécula de benzeno. Inserida temos a representação geométrica da molécula com a ligação entre os átomos 1 e 2 em evidência.

Na Figura 60, observamos na primeira linha que o átomo 1 está ligado ao átomo 2 por um potencial do tipo harmônico, identificado na terceira coluna pelo número 1, e sucessivamente para os demais átomos do benzeno. As ligações podem ser observadas na molécula de benzeno inserida na figura.

No campo de forças OPLS as ligações são descritas

por um potencial harmônico. Entretanto, esse potencial não é adequado para descrever quebra de ligações. O potencial de Morse, por sua vez, possibilita estudar a quebra da ligação, desde que haja energia necessária para vencer a barreira potencial imposta pelos parâmetros listados no arquivo *topol.top*.

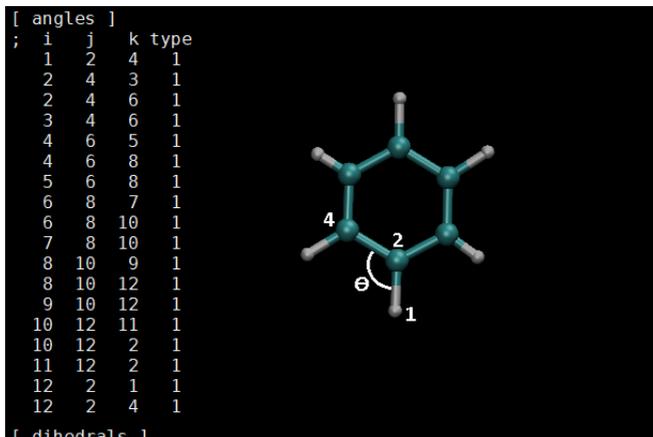


Figura 61 – Fragmento do arquivo *BZN.itp* em destaque a seção onde os ângulos da molécula de benzeno estão listados. Inserida temos a representação do ângulo formado pelos átomos 1, 2 e 4.

Na seção que lista ângulo ([angles]) são usadas três colunas para indicar os índices dos átomos envolvidos na formação do ângulo e uma quarta que indica o tipo de potencial angular, como mostra a Figura 61. Na quarta coluna, 1 indica potencial harmônico, como descrito no campo de forças OPLS, e 5 designa o potencial de Urey-Bradley, que correlaciona a distância entre os átomos listados na primeira e terceira colunas ao potencial angular dos três.

Urey-Bradley não está explícito na equação do campo de forças OPLS (3.18), embora esteja implementado no pro-

grama DinEmol. Um mesmo conjunto de átomos pode ser descrito por ambos os potenciais angulares. Na Figura 61 podemos observar um dos ângulos em torno do átomo 2, correspondente ao primeiro ângulo listado.

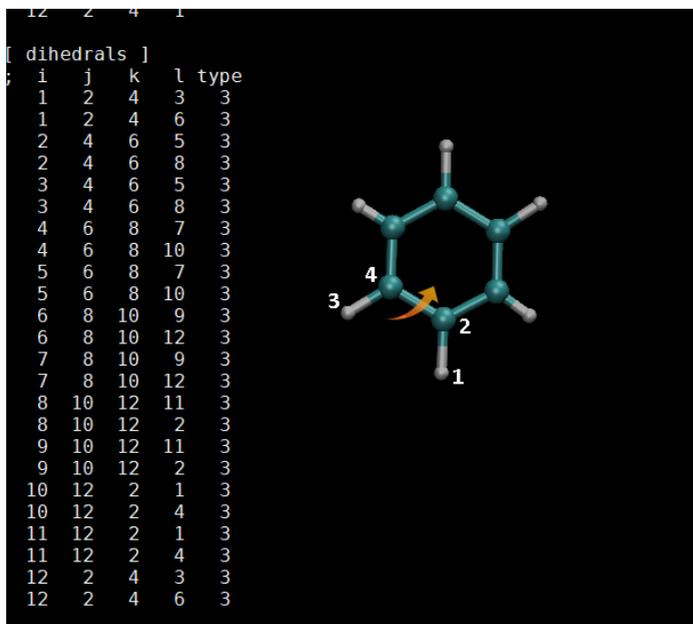


Figura 62 – Fragmento do arquivo *BZN.itp* em destaque a seção de diedros da molécula de benzeno. Inserida temos a representação do diedro de torção entre os planos que contêm os átomos 1, 2, 3 e 4.

A seção dedicada aos diedros (`[dihedrals]`) contém 5 colunas: as 4 primeiras listam os átomos que formam o diedro e a última coluna é reservada para indicar o potencial de diedro: o número 1 refere-se ao potencial do tipo periódico ($k_\phi[1 + \cos(n\phi - \phi_0)]$); 2 indica o potencial harmônico ($1/2k_\phi(\phi - \phi_0)^2$); 3 o potencial de Ryckaert-Bellemans, uti-

lizado no campo de forças OPLS, $(1/2k_{\phi}\cos^n(\phi - 180)^2)$; 4 refere-se ao potencial impróprio, 9 é usado exclusivamente para o campo de forças CHARMM. Na Figura 62 estão listados os diedros da molécula de benzeno, o diedro descrito na primeira linha tem sua representação ilustrada na figura inserida.

Em alguns arquivos **.itp* é possível, ao final, existir uma seção intitulada [pairs], dedicada a listar pares de átomos não ligados que interagem exclusivamente via potencial de Lennard-Jones e Coulomb. Caso essa seção não esteja preenchida o próprio programa cria uma lista de pares não ligados.

O último arquivo de topologia no formato Gromacs é obrigatoriamente denominado *topol.top*, nele estarão listadas todas as constantes que compõem o campo de forças. Os parâmetros de todos os resíduos são listados nesse único arquivo e separado em 6 seções denominadas: [defaults], [atomtypes], [nonbond_params], [bondtypes], [angletypes] e [dihedraltypes], que deverão aparecer no arquivo nessa mesma ordem. Nem todas elas precisam estar preenchidas, mas é necessário que seus rótulos e uma linha de comentário, precedida por ponto e vírgula, estejam presentes no arquivo. Tal como nos arquivos **.itp*, o rótulo é descrito entre colchetes, com espaço antes e depois do nome. A existência do colchete e dos espaços, é necessária para que não ocorra erro de leitura do arquivo.

A seção [defaults] constitui um cabeçalho onde estão listados parâmetros básicos da topologia, que não são lidos pelo DinEmol.

Em [atomtypes] estão listados os tipos atômicos que compõem o sistema e seus parâmetros de massa, carga, tipo de partícula, e os parâmetros σ e ϵ do potencial de Lennard-

Jones. Embora cargas e massas estejam sejam listadas aqui elas não são armazenadas. O tipo de partícula (ptype) utilizado é átomo, representado por A. Um exemplo da seção [atomtypes] pode ser visto na Figura 63.

[Nonbond_params] é reservada aos parâmetros de interação para o par específico de átomos não ligado. Ela estará preenchida apenas se existirem pares listados em [pairs], no arquivo **.itp*.

```
[ defaults ]
; nbfunc      comb-rule      gen-pairs      fudgeLJ      fudgeQQ
  1            3              yes            0.5          0.5

[ atomtypes ]
; name        mass          charge         ptype         sigma         eps
; comment necessary
CA           12.01100      -0.115        A             3.5500E-01    2.92880E-01
HA           1.00800       0.115         A             2.4900E-01    1.25520E-01

[ nonbond_params ]
;
```

Figura 63 – Secções [defaults], [atomtypes] e [nonbond_params] do arquivo de topologia *topol.top*.

Na seção [bondstype] são listados os parâmetros do potencial de mola para os vários pares de átomos (primeiros vizinhos), como exemplo temos a Figura 64. As duas primeiras colunas indicam os tipos atômicos ligados. A terceira coluna identifica o tipo de ligação existente entre eles. Os parâmetros são os mesmos que nos arquivos **.itp*: 1 indica ligação harmônica e 3 ligação de Morse. Para a ligação harmonia a coluna 4 lista o comprimento de ligação de referência, **em nm** e a quinta coluna está reservada para a constante de força em unidades de $K J mol^{-1} (nm)^{-2}$. Para a ligação de Morse, a coluna 4 lista a profundidade do poço de potencial, a quinta coluna apresenta a posição do mínimo de potencial

e a sexta coluna (que existe apenas nesse potencial) é para a constante relacionada a profundidade do poço de potencial.

A seção [`angletypes`] é destinada aos parâmetros utilizados no potencial angular. As três primeiras colunas são reservadas para definir os tipos atômicos que formam o ângulo em questão. A quarta coluna designa o tipo de potencial angular, utilizando a mesmas opções apresentadas no arquivo `*.itp`. Na quinta coluna estão os valores de referência dos ângulos, em graus. Por último estão os valores da constante de força do potencial angular, em unidades de energia ($KJ/(mol.deg^2)$).

```
[ bondtypes ]
; comment necessary
HA CA 1 0.10856 89861.820 0.000
CA CA 1 0.13997 478022.987 0.000

[ angletypes ]
;
HA CA CA 1 120.000 303.404
CA CA CA 1 120.003 755.883

[ dihedraltypes ]
;
HA CA CA HA 3 30.33400 0.00000 -18.65685 0.00000 0.00000 0.00000
HA CA CA CA 3 30.33400 0.00000 -32.90749 0.00000 0.00000 0.00000
CA CA CA CA 3 30.33400 0.00000 -34.75690 0.00000 0.00000 0.00000
```

Figura 64 – Secções [`bondtypes`], [`angletypes`] e [`dihedraltypes`] do arquivo `topol.top`.

Na última seção, [`dihedraltypes`], estão os parâmetros do potencial de torção. As quatro primeiras colunas apresentam os tipos atômicos que definem determinado diedro, enquanto a quinta coluna representa o tipo do potencial de diedro utilizado. As próximas colunas variam de acordo com o tipo de potencial de diedro utilizado para descrever o campo de forças. Para o diedro de Ryckaert-Bellemans, utilizado no campo de forças OPLS, as 6 colunas restantes são reservadas às constantes C_{nijkl} , com unidades de $KJ/(mol.deg^2)$, como na Figura 64.

F.2.3 Arquivos de topologia NAMD

Ao estudar proteínas, como a Rodopsina, é inviável construir os arquivos de entrada para esses sistemas sem a ajuda de um software. O programa NAMD [288] (Nanoscale Molecular Dynamics) é um conhecido software computacional para simulações de mecânica molecular, normalmente utilizado para simular sistemas com milhares de átomos. Portanto, existem bancos de dados onde as proteínas já possuem seus parâmetros listados em arquivos de topologia próprios para entrada no programa NAMD.

Semelhante aos arquivos **.itp*, os arquivos de formato *.psf* de entrada do NAMD listam informações sobre sistema, e sobre os átomos que o compõem. Informam ligações, ângulos, diedros próprios e impróprios, e pares não-ligantes, quando existirem. Cada espécie presente no sistema tem seu arquivo **.psf*, cujo nome é definido de acordo com o resíduo fornecido no arquivo de posições.

O arquivo de topologia *psf* é composto por 7 seções: !NTITLE, !NATOM, !NBOND, !NTHETA, !NPHI, !NIMPHI e !NNB.

A seção intitulada *!NTITLE*, contém informações sobre o sistema estudado. O DinEmol não armazena essas informações, elas são usadas para que o usuário possa identificar de maneira rápida o sistema. O número que antecede o título da seção indica a quantidade de linhas utilizadas para compor a seção. Cada uma dessas linhas inicia com a palavra-chave *REMARKS*. Detalhes podem ser observados na Figura 65.

Em *!NATOM* estão listados os N átomos que pertencem à molécula descrita nesse **.psf*. A ordem dos átomos deve ser a mesma que a apresentada no arquivo de posições. Cada linha de átomo possui, em ordem, as seguintes informações: número de identificação dentro da molécula, a letra

A para indicar que os parâmetros seguintes pertencem a um átomo, número e nome do resíduo, nomenclatura do átomo (a mesma nomenclatura que aparece em input.pdb), tipo atômico (o mesmo tipo atômico identificado em input.prm), carga e massa atômica. Os valores atribuídos às cargas atômicas são lidos e armazenados, mas as massas utilizadas pelo DinEmol vêm do banco de dados do programa.

Na Figura 65, notamos que o número de átomos presentes nesse sistema é indicado junto ao título da seção. De maneira análoga, em cada uma das seções seguintes, antes do título da seção, estão indicados os números de ligações, ângulos, diedros próprios, diedros impróprios e de pares de átomos não-ligados que compõem o campo de forças.

Informações sobre as ligações são apresentadas em um espaço denominado *!NBOND*. Em cada linha dessa seção são representadas quatro ligações, como mostra a Figura 65. Caso o número de ligações não seja múltiplo de quatro a última linha será composta por menos ligações. Por exemplo, de acordo com primeira linha da Figura 65, existem ligações entre os átomos 1 e 2, 2 e 4, 3 e 4 e entre 4 e 6. A existência de tais ligações pode ser verificada na figura inserida. Se existirem pares de átomos interagentes e não ligados, esses pares estarão listados numa seção intitulada *!NNB* composta por linhas de 8 colunas, de maneira análoga à seção *!NBOND*.

Na seção dos ângulos (*!NTHETA*) cada linha define três ângulos. As três primeiras colunas identificam os átomos que formam o primeiro ângulo; os átomos das três colunas seguintes representam o segundo ângulo e nas três últimas colunas estão os átomos do terceiro ângulo. Novamente, usando a Figura 65 como exemplo, observamos que os átomos 1, 2 e 4 formam um ângulo entre si, assim como os átomos 2, 4 e 6 e também 2, 4 e 6.

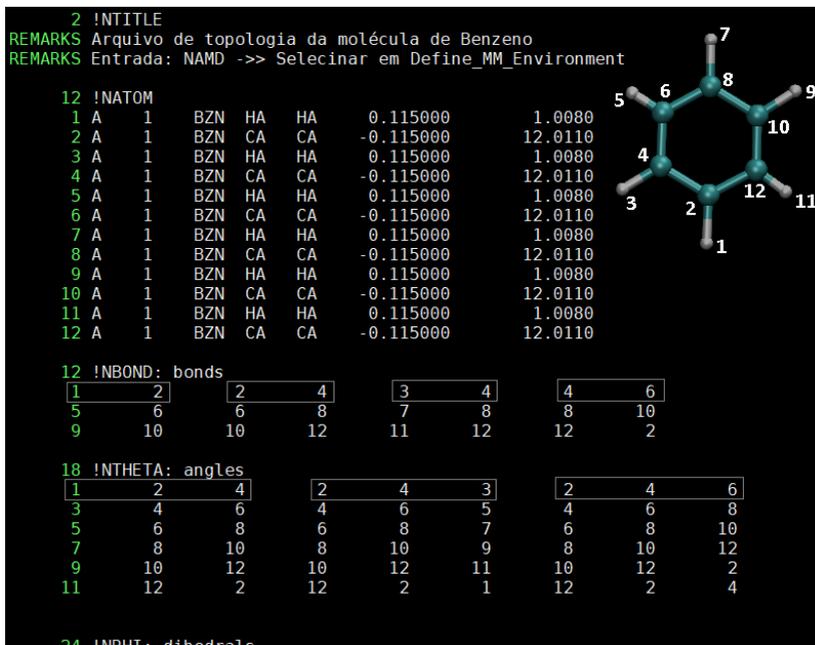


Figura 65 – Fragmento do arquivo *BZN.psf* em destaque a seção de informações (!NTITLE), átomos (!NATOM), ligações (!NBONDS) e ângulos (!NTHETA) para molécula de benzeno. Inserida temos representação dos átomos do benzeno, com seus números de identificação.

Os diedros próprios e impróprios (quando existirem) são listados nas seções *!NPHT* e *!NIMPHT*, respectivamente. Em cada linha dessas seções estão representados 2 diedros: as colunas 1, 2, 3 e 4 identificam o primeiro e as colunas 5, 6, 7 e 8 identificam o segundo. Na Figura 66 observamos um exemplo dessa apresentação para os diedros próprios da molécula de benzeno.

As constantes que compõem o campo de forças CHARMM, descrito no Apêndice C, são listadas no arquivo denominado

input.prm. Todos os resíduos têm seus parâmetros descritos nesse único arquivo, que é separado em 6 seções: *ATOMS*, *BONDS*, *ANGLES*, *DIHEDRALS*, *IMPROPER* e *NONBONDED*, como demonstrado na Figura 67. Nem todas elas estarão preenchidas, mas é necessário que seus rótulos estejam presentes no arquivo.

```

11      12      2      12      2      1      12      2      4
24 !NPHI: dihedrals
1      2      4      3      1      2      4      6
2      4      6      5      2      4      6      8
3      4      6      5      3      4      6      8
4      6      8      7      4      6      8      10
5      6      8      7      5      6      8      10
6      8      10      9      6      8      10      12
7      8      10      9      7      8      10      12
8      10      12      11      8      10      12      2
9      10      12      11      9      10      12      2
10     12      2      1      10     12      2      4
11     12      2      1      11     12      2      4
12     2      4      3      12     2      4      6

0 !NIMPHI: impropers
0 !NNB

```

Figura 66 – Fragmento do arquivo *BZN.psf* em destaque a seção de diedros próprios (!NPHI), diedros impróprios (!NIMPHI) e pares não ligantes (!NNB) da molécula de benzeno.

Na seção *ATOMS* seguidas da palavra-chave *MASS -1* estão listados os tipos atômicos presentes no sistema e seus parâmetros de massa em unidades atômicas, embora sejam lidos aqui os valores de massa não são armazenadas.

Em *BONDS* estão listados os parâmetros de ligação entre pares de átomo. As duas primeiras colunas indicam os tipos atômicos ligados, a coluna seguinte lista a constante de força em unidades de $kcal\ mol^{-1}\text{\AA}^{-2}$ e a última o comprimento de ligação de referência, em \AA .

```

* All comments to the CHARMM web site: www.charmm.org

ATOMS
MASS -1 CA      12.01100
MASS -1 HA      1.00800

BONDS
HA CA      340.000    1.0800
CA CA      305.000    1.3750

ANGLES
HA CA CA      30.000    120.000
CA CA CA      40.000    120.000

DIHEDRALS
HA CA CA HA      2.4000  2    180.00
HA CA CA CA      4.2000  2    180.00
CA CA CA CA      0.3800  2     0.00

IMPROPER

NONBONDED

END

```

Figura 67 – Arquivo *input.prm* da molécula de benzeno.

ANGLES é reservada para apresentar os parâmetros utilizados no potencial angular. Na primeira, segunda e terceira colunas encontramos os tipos atômicos que formam o ângulo, na quarta estão os valores da constante de força do potencial angular, em unidades de $kcal\ mol^{-1}rad^{-2}$ e na quinta coluna encontram-se os valores de referência do ângulo, em graus. Os parâmetros do potencial de Urey-Bradley (quando existirem) aparecem das colunas seis e sete, com a constante da força em unidades de $kcal\ mol^{-1}\text{Å}^{-2}$ e a distância de referência em Å.

Na seção seguinte encontram-se os parâmetros do potencial de torção. As quatro primeiras colunas apresentam os tipos atômicos envolvidos na formação do diedro. As colunas seguintes designam, respectivamente: a constante de

força em unidades de $kcal\ mol^{-1}$, a multiplicidade da função e o deslocamento de fase em graus.

Na seção *IMPROPER* são incluídos os parâmetros de diedros impróprios, quando eles contribuírem para o campo de forças. Nesse caso, as 4 primeiras colunas dessa seção indicam os tipos atômicos que compõem o diedro impróprio; a quinta coluna define a constante de força em $kcal\ mol^{-1}rad^{-2}$; a sexta coluna contém o valor 0 (zero), indicando que não existe multiplicidade para esse tipo de diedro e, finalmente, a sétima coluna define o ângulo de referência, em graus.

NONBONDED						
CA	0.000000	-0.020000	2.275000	0.000000	-0.010000	1.900000

Figura 68 – Seção *NONBONDED* do arquivo *input.prm*. Estará preenchida apenas se existirem pares listados na seção *!NNB* do arquivo *psf*.

A seção *NONBONDED* é reservada aos parâmetros de interação dos átomos não ligados. Ela estará preenchida apenas se existirem pares listados na seção *!NNB* do arquivo *psf*. Na Figura 68 temos um exemplo de como os parâmetros são listados. Na primeira coluna temos o tipo atômico, na segunda e quinta coluna estão parâmetros não utilizados no DinEMol, por isso normalmente nulos. Na terceira e quarta coluna encontram-se os valores de referência de ϵ e R_{min} para interações do tipo 1-2 e nas duas últimas colunas os parâmetros de ϵ e R_{min} para interações 1-4.

F.3 Procedimentos de preparação de sistema realizados com o DinEmol

Nessa seção demonstraremos como executar os procedimentos de preparação do sistema com o programa DinEmol.

Com o programa instalado e os arquivos de entrada no mesmo diretório que o código fonte do DinEmol, é necessário fornecer ao programa as informações que caracterizam o sistema estudado. Na subrotina **Define_MM_Environment**, do arquivo **parameters_MM.f** devemos informar: número total de moléculas, número de resíduos diferentes e para cada resíduo existentes informações como: nome, número de moléculas, número de átomos e se a molécula poderá se mover durante a dinâmica, como visto na Figura 57.

F.3.1 Otimização da geometria

A otimização da geometria é um processo extremamente importante na preparação do sistema, pois, nos permite verificar se todos os parâmetros do campo de forças foram listados e se descrevem corretamente a geometria da molécula. Para compararmos, realizamos também um processo de otimização da geometria via DFT com o programa Gaussian 03⁵, com o funcional de troca-correlação B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d). Comparamos os comprimentos de ligação e os ângulos obtidos pelos dois métodos. Consideramos que o sistema está bem descrito pelos parâmetros do campo de forças quando o comprimento das ligações e ângulos não divergem mais que 0,2 Å e 5 graus, respectivamente. Caso os valores estejam muito diferentes, novos parâmetros serão utilizados e sistema é novamente otimizado, tal precedi-

⁵ As otimizações mais recentes foram realizadas com a versão 09 do programa

mento é repetido até que os valores obtidos estejam dentro na margem estipulada. Dificilmente mais que duas otimizações são necessárias. Os parâmetros OPLS quando corretamente selecionados descrevem de maneira bastante satisfatória a geometria do sistema.

A otimização da geometria é normalmente realizada com o programa DinEmol, que utiliza para tal processo o método de *Fletcher-Reeves-Polak-Ribiere*, pertencente a um grupo de métodos denominado Gradiente Conjugado.

```

=====
subroutine Define_Environment
=====
implicit none
! local variables ...
logical :: dynamic
!-----
! ACTION      flags
DRIVER        = "MM_Dynamics"
nuclear_matter = "MDynamics"
=====

!-----
! GENERAL INFO ...
!-----
driver_MM      = "MM_Optimize"
read_velocities = F
MM_input_format = "GMX"

MM_log_step    = 20
MM_frame_step  = 20

Units_MM       = "eV"
!-----

```

Figura 69 – Fragmento das rotinas `parameters.f` (esquerda) e `parameters_MM.f` (direita). Em destaque observamos os rótulos impostos as flag **DRIVER**, **nuclear_matter** e **driver_MM** para realizar otimização de geometria com o programa DinEmol.

Realizar uma dinâmica de otimização de geometria com o DinEmol é extremamente simples e requer alteração em apenas três variáveis do código. As duas primeiras são as variáveis **DRIVER** e **nuclear_matter** localizadas na subrotina **Define_Environment**, do arquivo **parameters.f** que deverão ser definida como "MM_Dynamics" e "MDynamics", respectivamente. A terceira alteração é na variável **driver_MM** encontrada na subrotina **Define_MM_Environment** do arquivo **parameters_MM.f** que deverá

estar definida como "**MM_Optimize**". Detalhes são apresentados na Figura 69.

Após realizar as alterações descritas acima, o programa deverá ser recompilado. Para isso basta executar o comando `> make`. Assim um novo executável **a**, com as alterações incluídas, será criado. Para executar basta digitar:

```
> ./a
```

```
Using only CPU
```

```
> System Characteristics: TITLE Benzeno - BZN
```

```
Reading BZN.itp << done
```

```
1 67.0844634737602
```

```
2 50.0189826963135
```

```
.
```

```
.
```

```
.
```

```
22 35.9857730765458
```

Na demonstração acima, foram necessários apenas 25 passos para realizar a otimização da molécula de benzeno, cujo input e topologia foram usados como exemplo nas seções F.2.1 e F.2.2. Todas as geometrias visitadas pelo sistema durante o processo de otimização são salvas no arquivo *frames-MM.pdb*. Para visualizá-las, recomenda-se o uso do programa VMD⁶ [289]. Para utilizar a geometria otimizada como arquivo de posições em outras dinâmicas, basta copiar o último conjunto de posições escrito em *frames-MM.pdb* para o *input.pdb*.

⁶ Visual Molecular Dynamics - software gratuito e disponível para download em <https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>.

F.3.2 Dinâmica Molecular Clássica

Embora a função principal do DinEmol seja realizar dinâmica molecular não-adiabática no estado excitado, é possível fazer dinâmica molecular clássica pelo método de Mecânica Molecular (MM), no estado fundamental. É muito comum realizarmos esse tipo de simulação antes de considerarmos a parte quântica, pois possibilita estudar propriedades mecânicas do sistema e conferir os parâmetros clássicos usados para defini-lo, eliminando possíveis fontes de erro.

Uma dinâmica molecular clássica realizada no *emsemble microcanônico* mantém constantes o número de átomos, o volume da (super)célula de simulação e a energia total do sistema. Nas simulações clássicas realizadas com o DinEmol, o potencial de interação dos núcleos é definido pelo campo de forças e as equações de movimento são integradas via algoritmo de Velocity-Verlet. Para realizar uma dinâmica molecular clássica serão necessárias alterações nas subrotina **Define_Environment** e **Define_MM_Environment** dos arquivos **parameters.f** e **parameters_MM.f**, respectivamente.

Em **Define_Environment**, a flag **DRIVER** é definida como "**MM_Dynamics**" e **nuclear_matter** como "**MDynamics**", isso determina que apenas a dinâmica nuclear seja considerada. Nesse mesmo arquivo são ajustados o tempo final da simulação (em ps) e o número de passos total da simulação. O passo de tempo é calculado como a razão entre estas duas variáveis, é comum utilizamos o passo de tempo como décimos de femtossegundos quando a dinâmica é puramente clássica, algo em torno de $0.25 fs$. As alterações efetuadas nessa rotina estão destacadas na Figura 70. Na subrotina **Define_MM_Environment** as mudanças envolvem as flags **driver_MM** e **thermostat** que são fixados

com `> make`. Para executá-lo digitamos:

```
> ./a
```

```
Using only CPU
```

```
» System Characteristics: TITLE Benzeno - BZN (Otimizado)
```

```
Reading BZN.itp « done
```

```
1
2
.
.
20      6.83452      0.01060      0.37588      0.38648
20
.
.
40      5.20165      0.00807      0.37842      0.38649
40
.
.
```

No exemplo acima as informações sobre energias clássicas (temperatura, energia cinética, energia potencial e energia total do sistema) foram impressas na tela e no arquivo de saída *fort.13* a cada 20 passos da simulação. Isso ocorreu porque a variável `MM_log_step` está ajustada para o valor 20, como pode ser observado na Figura 71. `MM_frame_step`, que aparece na mesma figura, informa o intervalo de passos entre as geometrias salvas no arquivo *frames-MM.pdb*.

Em *fort.13* encontramos as informações: passo de tempo, temperatura, energias cinética, potencial e mecânica do sistema, a cada intervalo de `MM_log_step` passos. A energia total (cinética + potencial) deve ser constante nesse tipo de

dinâmica.

F.3.3 Termalização

Em casos onde deseja-se realizar simulações na temperatura ambiente é necessário termalizar o sistema. Vale ressaltar que as velocidades atômicas e a temperatura do sistema estão diretamente relacionadas, no regime harmônico, através do teorema da equipartição de energia. Com o DinEmol é possível ainda escolhermos entre os termostatos de Berendsen e Nosé-Hoover.

```
ENVIRONMENT parameters ...
thermostat = "Berendsen"
temperature = 300.d0
pressure = 1.d0
thermal_relaxation_time = 1.d-1
pressure_relaxation_time = infny
cutoff_radius = 15.d0
```

Figura 72 – Fragmento do arquivo *parameters_MM.f*, onde a *flag thermostat*, está definida para realizar uma dinâmica de termalização. Os outros parâmetros em destaque indicam uma temperatura objetivo de 300 K, e um sistema fortemente acoplado ao banho

Para realizar a termalização são necessários ajustes nas subrotinas **Define_Environment** e **Define_MM_Environment** dos arquivos **parameters.f** e **parameters_MM.f** respectivamente. Em **Define_Environment** realizamos os mesmos ajustes efetuados para a dinâmica molecular clássica, como na Figura 70. Na subrotina **Define_MM_Environment** a *flag driver_MM* é definida como "MM_Dynamics",

quadro esquerdo da Figura 71, enquanto **thermostat** deve ser definida como **Berendsen** (ou **Nosé-Hoover**), Figura 72. A variável **temperature** é ajustada de acordo com o valor de temperatura desejada. **Thermal_relaxation_time**, que aparece também na Figura 72, é o termo de acoplamento térmico do sistema com o banho, valores pequenos indicam um acoplamento forte.

Compilando e executando o programa como descrito na seção de F.3.2, as informações impressas na tela e nos arquivos *fort.13* e *frames_MM.pdb* seguem o mesmo formato, mas agora a energia total não se conserva devido ao acoplamento com o termostato. A temperatura oscila em torno do valor de referência, informado em **temperature**.

Após a simulação as velocidades finais dos átomos estão listadas com unidades de *m/s* em um arquivo de saída denominado *velocity_MM.out*. Para utilizá-las como velocidades iniciais em uma simulação com o DinEmol é necessário renomear o arquivo como *velocity_MM.inpt*. Para ler essas velocidades é preciso que a variável lógica **read_velocities** no arquivo **parameters_MM.f** esteja definida como verdadeira (T). Essa variável aparece na Figura 71.

As trajetórias nucleares, por sua vez, ficam disponíveis no arquivo *frames-MM.pdb*. Nesse arquivo estão listadas as várias geometrias ao longo da simulação (tantas quanto selecionadas pelo usuário), utilizamos o último conjunto de posições listados como arquivo das posições em outras simulações com o DinEmol, pois, ela corresponde as velocidades listadas em *velocity_MM.out*.

F.4 Dinâmica molecular não-adiabática no estado excitado como DinEmol

Para realizar uma dinâmica molecular não-adiabática de no estado excitado serão necessárias alterações nos arquivos **parameters_MM.f** e **parameters.f**, conforme demonstrado nas Figuras 73, 75 e 76.

Na subrotina **Define_Enviroment**, a *flag DRIVER* é definida como "**slice_AO**", quando o método de propagação da função de onda é o AO/MO. Foi implementado ao código o método de Chebyshev para propagação da função de onda. É possível realizar uma dinâmica de estado excitado utilizando-o para isso a *flag DRIVER* deverá ser definida como "**slice_Cheb**". Para ambos os propagadores, "**slice_AO**" e "**slice_Cheb**", a flag **nuclear_matter** é definida como "**MDynamics**".

A variável lógica **QMMM** deverá ser ajustada para verdadeiro, de modo que as dinâmicas quântica e clássica sejam realizadas de modo auto-consistente. A variável **OPT_parms**, quando verdadeira, é responsável por habilitar a leitura dos parâmetros otimizados de Hückel de um arquivo externo. Para molécula de benzeno não é necessário utilizar outro conjunto de parâmetros, pois, os disponíveis no banco de dados do código DinEmol reproduz de maneira adequada os orbitais que desejamos trabalhar. Desse modo **OPT_parms** é definida como falso.

A variável **ad_hoc** deverá ser sempre indicada como verdadeira para realização de uma dinâmica no estado excitado. Ela habilita a leitura da subrotina **ad_hoc_tuning**, presente no arquivo **tuning.f**, onde definimos o resíduo onde a excitação estará localizada, como mostra a Figura 74. Caso contrário, ao executar o programa a mensagem: "> execution

stopped, must define eletron ...%El in ad_hoc_tuning;
is ad_hoc = T_? «" aparece na tela e a execução é finalizada.

```

=====
subroutine Define_Environment
=====
implicit none

! local variables ...
logical :: dynamic

!-----
! ACTION      flags
DRIVER        = "slice_A0"                ! <== q_dynam
nuclear_matter = "MDynamics"              ! <== solvate

Survival      = T_
DP_Moment     = F_
QMMM          = T_
OPT_parms    = F_                          ! <== read OPT
ad_hoc       = T_                          ! <== ad hoc
!-----

```

Figura 73 – Fragmento do arquivo **parameters.f**. Em destaque estão as alterações efetuadas nas *flags* **DRIVER** e **nuclear_matter** e nas variáveis lógicas **QMMM**, **OPT_parms** e **ad_hoc** ajustadas para a dinâmica molecular não-adiabática de estado excitado da molécula de benzeno.

Ainda em **Define_Environment** as variáveis t_f e n_t , que definem o tempo final (em ps) e número de passos total deverão ser ajustadas para produzir um passo de tempo adequado para a dinâmica no estado excitado. Normalmente esse valor é $0,005 fs$, mas pode variar de acordo com a necessidade do sistema.

n_part indica o número de partículas a serem propagadas, utilizamos 1 quando existe apenas o elétron e 2 quando a excitação é composta por elétron e buraco, como

```

!-----
!       define %El       : mandatory !!
where( univ % atom % residue == "BZN" ) univ % atom % El = .true.
!-----
!       define %Hl       : must be T_ for El/Hl calcs ...
where( univ % atom % residue == "BZN" ) univ % atom % Hl = .true.
!-----

```

Figura 74 – Fragmento do arquivo **tuning.f**. Observamos a excitação do elétron (El) e do buraco (Hl) sendo definidas na molécula de benzeno.

na maioria dos casos estudados.

```

!-----
!               QDynamics parameters
!-----
t_i = 0.d0
t_f = 1.0d0
n_t = 200000
! <== final t
! <== number

n_part = 2
! <== # of pa

hole_state = 15
! <== GROUND
! <== case S
! <== case D

initial_state = 16
! <== case S
! <== case D

LCMO = F_
! <== initia

```

Figura 75 – Fragmento do arquivo **parameters.f**. Em destaque as variáveis: **t_i**, **t_f**, **n_t**, **n_part**, **hole_state**, **initial_state** e **LCMO** todas ajustadas para a dinâmica molecular não-adiabática de estado excitado da molécula de benzeno.

As variáveis **hole_state** e **initial_state** definem os orbitais moleculares dos fragmentos (FMO, fragment molecular orbitals) onde serão localizados inicialmente a função de onda do buraco e do elétron, respectivamente. Costuma-

mos utilizar como estado inicial os orbitais *HOMO* e *LUMO* da molécula (ou fragmento da molécula) estudada. **LCMO** é definida como verdadeiro quando desejamos que as funções de onda estejam distribuídas em vários orbitais moleculares, não apenas em um. Dificilmente utilizamos essa opção para localizar a função de onda.

Feitos os ajustes no arquivo **parameters.f**, destacamos agora as alterações necessárias em **parameters_MM.f**. Na subrotina **Define_MM_Environment**, além de fornecer as informações sobre o sistema, precisamos definir a *flags driver_MM* como "MM_Dynamics".

```
!-----  
! ENVIRONMENT parameters ...  
!  
thermostat           = "Microcanonical" ! <== Berendsen, Nose  
temperature          = 300.d0          ! <== Bath Temperature  
pressure             = 1.d0             ! <== Pressure  
  
thermal_relaxation_time = 1.d-1       ! <== Temperature coup  
! <== SMALL = STRONG ;  
  
pressure_relaxation_time = infity      ! <== Pressure coupl  
! <== SMALL = STRONG ;  
  
cutoff_radius        = 15.d0           ! <== Cut off radius (A  
damping_Wolf         = 0.032d0        ! <== damping parameter  
! <== Wolf's method dat  
!  
!-----  
! GENERAL INFO ...  
!  
driver_MM            = "MM_Dynamics"   ! <== MM_Dynamics , MM_C  
read_velocities      = F               ! <== reads the initial  
MM_input_format      = "Gmx"         ! <== GMX, NAMD  
  
MM_log_step          = 20              ! <== step for saving  
MM_frame_step        = 20              ! <== step for saving  
  
Units_MM             = "eV"           ! <== choose OUTPUT end  
!-----
```

Figura 76 – Fragmento da rotina **parameters_MM.f**. Em destaque as modificações nas *flag thermostat* e **driver_MM**. Ainda é possível observar a variável **read_velocities** que habilita a leitura das velocidades atômicas.

Na Figura 76, temos em destaque a variável **read_**
velocities. Ela deverá ser verdadeira para sistemas previamente termalizados, habilitando assim, a leitura das velocidades atômicas iniciais. Para molécula de benzeno partimos do repouso, portanto a variável é definida como falsa.

Ao fim desses ajustes o código é compilado novamente através do comando `> make` e executado com

```
> ./a.
```

```
Using only CPU
```

```
>> Using Ad Hoc tuning
```

```
Initial state of the isolated molecule => 16
```

```
.
```

```
.
```

```
.
```

```
Energy of E1-packet state( 16) = -8.34518
```

```
Energy of H1-packet state( 15) = -12.79662
```

```
2
```

```
3
```

```
4
```

```
5
```

```
.
```

```
.
```

```
.
```

Ao fim da execução no arquivo de saída *fort.13* contém informações sobre a energia do sistema nuclear. Estão listados em sequência: número do passo, temperatura, energias cinética, potencial e total clássica do sistema nuclear. Outro arquivo de saída importante é o *fort.16*. Nele estão descritas a energia quântica do sistema e a soma das energias clássica e quântica em função do tempo. Essa última (energia total do sistema) deve permanecer contante em simulações no ensemble microcanônico, durante o tempo em que o sis-

tema permanece no estado excitado. Em *frames-MM.pdb* é possível observar as alterações na geometria da molécula no decorrer da simulação. E na pasta *tmp_data* encontram-se as saídas *el_wp_energy.dat* e *hl_wp_energy.dat*, nelas estão listadas respectivamente as energias dos pacotes de onda do elétron e do buraco em função do tempo.

APÊNDICE G

– Parâmetros da teoria de Hückel estendido

A teoria de Hückel estendida descreve as propriedades eletrônicas e quânticas do sistema [191]. Com intuito de obter uma melhor eficiência do método os parâmetros que compõe a teoria podem ser ajustados.

O parâmetro ξ que caracteriza a parte radial do orbital de tipo Slater, o elemento $H_{\alpha\alpha}$ da diagonal da matriz de Hückel estendido e o parâmetro de Wolfsberg-Helmholz são obtidos através do processo de otimização.

Os parâmetros foram comparados para reproduzir as diferenças de energia entre os orbitais de fronteira HOMO-2 a LUMO+2, a simetria dos orbitais, populações, e o momento dipolar da molécula com valores obtidos a partir métodos de primeiros princípios. Tais parâmetros, obtidos e utilizados neste trabalho, são apresentados na Tabela 9 .

Os tipos atômicos relativos as molécula de benzeno, estilbeno, azobenzeno, vermelho de parametila, vermelho de parametila com espaçador bifenil (molécula 2) e vermelho de parametila com espaçador 2,6,2',6'-tetrametil-bifenil (molécula 3) estão representados nas Figuras abaixo. Os tipos atômicos da rodopsina encontram-se detalhados na Figura 27.

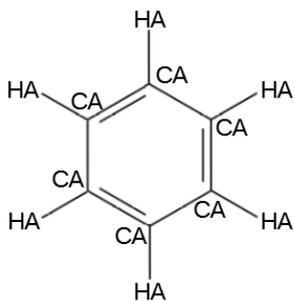


Figura 77 – Molécula de benzeno e seus tipos atômicos.

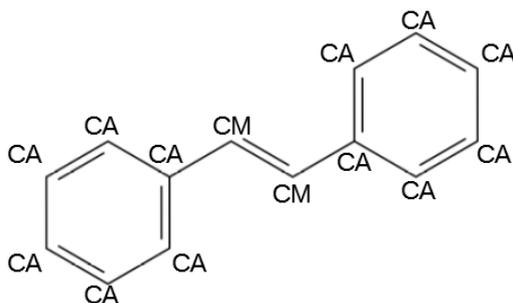


Figura 78 – Molécula de estilbeno e seus tipos atômicos

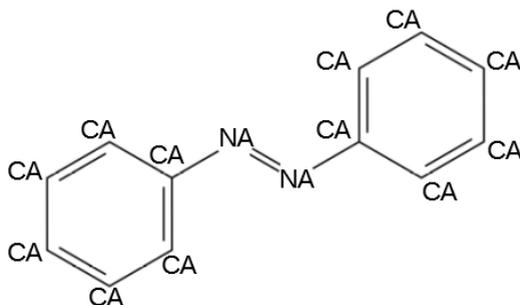


Figura 79 – Molécula de azobenzeno e seus tipos atômicos

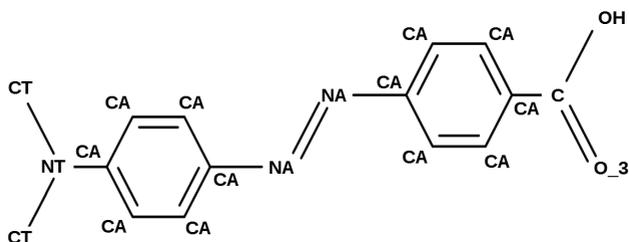


Figura 80 – Molécula de vermelho de parametila e seus tipos atômicos

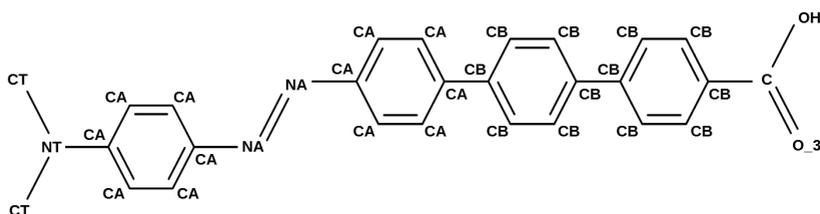


Figura 81 – Molécula de vermelho de parametila com espaçador bifênil (molécula 2) e seus tipos atômicos

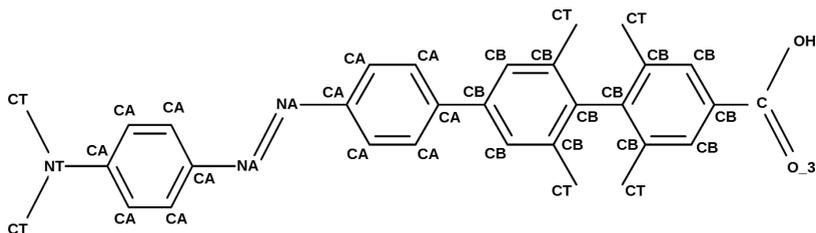


Figura 82 – Molécula de vermelho de parametila com espaçador 2,6,2',6'-tetrametil-bifênil (molécula 3) e seus tipos atômicos

Tabela 9 – Parâmetros da Teoria de Hückel Estendida utilizados nessa tese. BZN = benzeno, AZO = azobenzeno, STI = Estilbene, RHO = rodopsina, PMR = vermelho de parametila, 2 = vermelho de parametila com espaçador bifenil e 3 = vermelho de parametila com espaçador 2,6,2',6'-tetrametilbifenil.

Molécula	Símbolo	N_{val}	n	spdf	$H_{\alpha\alpha}$	ξ	K_{WH}
STI,AZO	CA	4	2	s	-21.29148	2.049128	2.153795
STI,AZO	CA	4	2	p	-10.74253	1.907094	3.146492
STI	CM	4	2	s	-21.29148	2.049128	2.153795
STI	CM	4	2	p	-10.74253	1.907094	3.146492
BZN	CA	4	2	s	-21.40000	1.625000	1.750000
BZN	CA	4	2	p	-11.40000	1.625000	1.750000
AZO	NA	5	2	s	-25.40964	1.264059	1.850692
AZO	NA	5	2	p	-15.60567	2.068645	2.941632
RHO	CT	4	2	s	-20.00965	1.339074	2.040454
RHO	CT	4	2	p	-11.83732	1.982517	3.161909
RHO	CD	4	2	s	-20.62173	1.689838	83.56633
RHO	CD	4	2	p	-12.98931	1.782066	2.930221
RHO	CD1	4	2	s	-21.13038	1.868100	2.364583
RHO	CD1	4	2	p	-12.27863	1.540496	3.064423
RHO	N3	4	2	s	-25.34261	1.824891	1.185671
RHO	N3	4	2	p	-13.57677	2.058504	1.127559
PMR, 2, 3	CA	4	2	s	-20.62945	2.168957	1.756917
PMR, 2, 3	CA	4	2	p	-10.22338	1.968559	3.282756
PMR, 2, 3	C, CT	4	2	s	-21.400	1.6250	1.75
PMR, 2, 3	C, CT	4	2	p	-11.400	1.6250	1.75
PMR, 2, 3	NA	5	2	s	-25.53607	1.457976	0.983972
PMR, 2, 3	NA	5	2	p	-15.65879	1.869089	3.341805

Molécula	Símbolo	N_{val}	n	spdf	$H_{\alpha\alpha}$	ξ	K_{WH}
PMR, 2, 3	O_3	6	2	s	-32.67943	2.275000	3.954131
PMR, 2, 3	O_3	6	2	p	-14.87441	2.275000	3.059991
PMR, 2, 3	OH	6	2	s	-31.35983	2.275000	0.186769
PMR, 2, 3	OH	6	2	p	-15.90241	2.275000	2.467309
2, 3	CB	4	2	s	-20.60822	2.127676	1.816147
2, 3	CB	4	2	p	-10.30300	1.929807	3.360416
Todos	H, HA, HC	1	1	s	-13.60000	1.300000	1.750000